COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

En date du 13 Juillet 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

TOME CENT VINGT-SEPTIÈME.

JUILLET — DÉCEMBRE 1898.

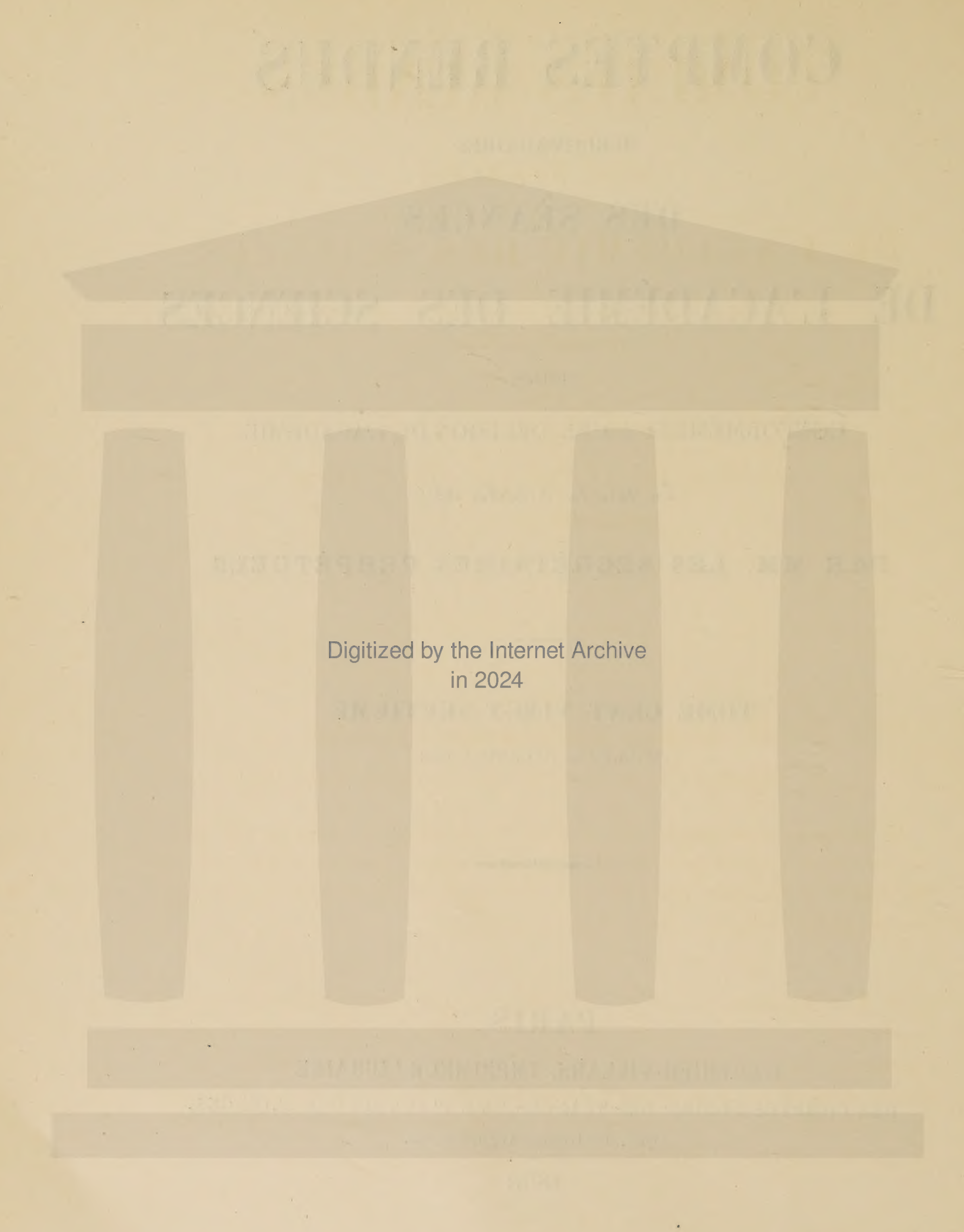
PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1898



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JUILLET 1898,

PRÉSIDENCE DE M. WOLF.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. *Ferdinand Cohn*, Correspondant pour la Section de Botanique, professeur de Botanique à l'Université de Breslau, décédé subitement le 25 juin, dans sa 71e année.

M. **Van Tieghem** ajoute que M. Cohn s'est fait connaître surtout par de beaux travaux sur les Algues, notamment sur les Bactériacées, dont il a le premier institué la culture, classé les formes et précisé les affinités; inaugurant ainsi, il y a plus de vingt-cinq ans, l'ère des recherches si fécondes en applications de toutes sortes dont, à la suite des découvertes de Pasteur, ces plantes ont été l'objet depuis cette époque.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Tables numériques pour faciliter le développement, par interpolation, de la fonction perturbatrice.* Note de M. **O. Callandreau.**

« La méthode de développement par interpolation, bien connue depuis les travaux de Cauchy et de Hansen, est fondée sur cette remarque : si l'on suppose donnée la position d'une planète, le carré de sa distance Δ^2 à une autre planète quelconque peut être exprimé en fonction rationnelle et entière des sinus et cosinus de l'anomalie excentrique ε de cette planète. D'une manière plus précise, l'expression de Δ^2 peut être décomposée en deux facteurs linéaires chacun relativement à $\sin\varepsilon$ et $\cos\varepsilon$, et l'un de ces facteurs diffère de l'unité d'une quantité du second degré par rapport à l'excentricité. Cette circonstance facilite le développement en série trigonométrique des puissances impaires de $\frac{1}{\Delta}$ dont on a besoin, en particulier de $\frac{1}{\Delta^3}$. Les quadratures mécaniques donnent le moyen de développer suivant l'anomalie dépendant de l'autre planète. On peut passer ensuite des anomalies excentriques aux anomalies moyennes.

» Si l'on met à profit la décomposition en facteurs, on est amené à introduire les transcendantes $b_s^{(i)}$ de Laplace, dont la définition résulte de

$$(1)\qquad (1+\alpha^2-2\alpha\cos\theta)^{-s}=\tfrac{1}{2}b_s^{(0)}+b_s^{(1)}\cos\theta+\ldots+b_s^{(i)}\cos i\theta+\ldots;$$

s prend les valeurs $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$.

» En d'autres circonstances, par exemple dans le calcul des variations séculaires suivant la méthode de Gauss (*Determinatio attractionis....*), question qui a fait l'objet de travaux très nombreux depuis que M. G.-W. Hill ([1]) a perfectionné la mise en nombres des formules de Gauss, on cherche le développement de $\frac{1}{\Delta}$ en posant

$$\Delta^2 = A + B\cos\varepsilon + C\sin\varepsilon + F\cos 2\varepsilon + G\sin 2\varepsilon,$$

sans passer par la décomposition de Δ^2 en facteurs.

([1]) *On Gauss's method of computing secular perturbations* (*Astronomical Papers*, t. I).

» Il est clair aussi que si, à l'exemple de Gauss et de Jacobi, on est conduit à substituer à ε une autre anomalie η par les formules

$$\cos\varepsilon = \frac{\alpha' + \beta'\cos\eta + \gamma'\sin\eta}{\alpha + \beta\cos\eta + \gamma\sin\eta}, \qquad \sin\varepsilon = \frac{\alpha'' + \beta''\cos\eta + \gamma''\sin\eta}{\alpha + \beta\cos\eta + \gamma\sin\eta},$$

$\frac{1}{\Delta}$ garde la même forme, abstraction faite du facteur $\alpha + \beta\cos\eta + \gamma\sin\eta$ au numérateur; mais la circonstance qui rendait avantageuse la décomposition en facteurs ne se présente plus, en général, et il y a lieu de calculer directement les coefficients du développement

$$(2) \qquad \begin{cases} \Delta^{-2s} = \frac{1}{2}a_s^{(0)} + a_s^{(1)}\cos\varepsilon + a_s^{(2)}\cos 2\varepsilon + \ldots, \\ \qquad\qquad + b_s^{(1)}\sin\varepsilon + b_s^{(2)}\sin 2\varepsilon + \ldots; \end{cases}$$

s prend, comme plus haut, les valeurs $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$.

» On sait qu'une analyse très simple, dans le cas de (1), montre que $b_s^{(i)}$ s'exprime en fonction linéaire de $b_s^{(i-1)}$ et $b_s^{(i-2)}$, aussi en fonction linéaire de b_{s+1}^{i} et b_{s+1}^{i+1}. On en déduit qu'à la rigueur il suffit, pour avoir tous les coefficients, de connaître $b_{\frac{1}{2}}^{(0)}$ et $b_{\frac{1}{2}}^{(1)}$. Une analyse semblable, dans le cas de (2), montre qu'il suffit d'avoir les cinq premiers coefficients $a_s^{(0)}$, $a_s^{(1)}$, $a_s^{(2)}$, $b_s^{(1)}$, $b_s^{(2)}$ pour déterminer, au moyen de relations récurrentes simples, tous les coefficients se rapportant au même indice s; de même, la connaissance des cinq premiers coefficients avec l'indice $s+1$ suffit pour avoir tous ceux d'indice s.

» L'objet immédiat des Tables est de faciliter le calcul de $a^{(0)}$, $a^{(1)}$, $a^{(2)}$, $b^{(1)}$, $b^{(2)}$, pour l'indice $s = \frac{3}{2}$ (1).

» Naguère Le Verrier, dans le Tome II des *Annales de l'Observatoire*, a fait ressortir la grande utilité de Tables numériques pour calculer les transcendantes de Laplace. Plus tard, Runkle (*Smithsonian contributions to Knowledge*, t. IX), réalisant en partie les idées de Le Verrier, a publié des Tables étendues pour les valeurs de α comprises entre 0 et 0,75. Les Tables de Gyldén, récemment publiées par l'*Astronomische Gesellschaft*, sont plus commodes, mais elles vont seulement jusqu'à $\alpha = 0{,}63\ldots$. A l'égard du développement (2), les Tables publiées par M. Hill dans le Mémoire cité ramènent leur calcul à celui de *trois* transcendantes dont les valeurs sont données avec huit décimales et deux ordres de différences,

---

(1) En principe, le calcul dépend des intégrales elliptiques; mais il n'est pas avantageux d'y recourir à cause des transformations auxiliaires.

mais pour une étendue qui ne dépasse guère la moitié du champ de variation possible pour l'argument, l'emploi des différences devenant incommode au delà.

» Les présentes Tables, qui viennent d'être terminées, n'utilisent que *deux* transcendantes, données *pour toutes les valeurs possibles de l'argument*, avec la précision de *neuf* décimales, en n'employant toujours que les deux premières différences. Elles peuvent être considérées comme l'extension de celles publiées, il y a une quinzaine d'années, dans un *Mémoire sur le calcul des variations séculaires des éléments des orbites* (*Annales de l'Observatoire*, t. XVIII), où j'ai voulu compléter le Travail déjà cité de M. Hill. Partant des nombres de Runkle, donnés avec sept décimales, j'avais calculé les nombres des Tables avec la même précision, de manière à pouvoir compter sur six décimales. Cette précision me paraissait suffisante pour le calcul des variations séculaires.

» Depuis cette époque, il a paru dans divers Recueils : les *Monthly Notices*, le *Bulletin astronomique* et surtout l'*Astronomical Journal*, de nombreuses applications de la méthode de Gauss; il a même semblé nécessaire à deux savants de rechercher une plus grande précision en construisant des Tables avec sept décimales [1].

» J'ai pris le parti de donner une plus grande extension aux Tables primitives en remarquant que les combinaisons à calculer peuvent s'écrire

$$(3)\quad \begin{cases} X = (1+\alpha^2)b_{\frac{1}{2}}^{(0)} - \dfrac{1}{8}(1+14\alpha^2+\alpha^4)\dfrac{b_{\frac{1}{2}}^{(1)}}{\alpha}, \\ Y = \dfrac{1}{4}(5+22\alpha^2+5\alpha^4)b_{\frac{1}{2}}^{(0)} + \dfrac{1}{8}(1-33\alpha^2-33\alpha^4+\alpha^6)\dfrac{b_{\frac{1}{2}}^{(1)}}{\alpha} \end{cases}$$

où

$$\frac{1}{2}b_{\frac{1}{2}}^{(0)} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2\alpha^2 + \left(\frac{1.3}{2.4}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{1.3\ldots 2n-1}{2.4\ldots 2n}\right)^2\alpha^{2n} + \ldots,$$

$$\frac{1}{2}\frac{b_{\frac{1}{2}}^{(1)}}{\alpha} = \frac{1}{2} + \frac{1.3}{2.4}\frac{1}{2}\alpha^2 + \frac{1.3.5}{2.4.6}\frac{1.3}{2.4}\alpha^4 + \ldots + \frac{1.3\ldots 2n+1}{2.4\ldots 2n+2}\,\frac{1.3\ldots 2n-1}{2.4\ldots 2n}\alpha^{2n} + \ldots,$$

---

(1) R.-T.-A. Innes, *Tables to facilitate the application of Gauss's method of computing secular variations* (*Monthly Notices*, t. LIV).

L. Arndt, *Recherches sur le calcul des forces perturbatrices dans la théorie des perturbations séculaires* (*Bulletin de la Société des Sciences naturelles de Neuchâtel*, t. XXIV; 1896).

et que la simple réduction des termes conduit à des séries

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{4X}{15} = \dfrac{1}{2} + \dfrac{3}{16}\alpha^2 - \dfrac{\alpha^4}{128} - \dfrac{\alpha^6}{128.16} - \dfrac{3\alpha^8}{128.16.16} - \ldots, \\ \dfrac{4Y}{21} = \dfrac{1}{2} + \dfrac{23}{16}\alpha^2 - \dfrac{\alpha^4}{128} + \dfrac{19\alpha^6}{128.16} + \dfrac{29\alpha^8}{128.16.16} + \ldots, \end{cases}$$

beaucoup plus convergentes que les séries de $b_{\frac{1}{2}}^{(0)}$ et $b_{\frac{1}{2}}^{(1)}$. Il arrive que dans les coefficients de α^{2n} ordonnés suivant les puissances de $2n$ les quatre puissances plus élevées de $2n$ disparaissent; on peut dire avec M. Poincaré [1] que l'ordre de la convergence est augmenté de quatre unités relativement à ce qu'il est pour $b_{\frac{1}{2}}^{(0)}$ et $b_{\frac{1}{2}}^{(1)}$. Le calcul direct de X et Y devient dès lors pratique, au moins pour des valeurs modérées de α.

» Une réduction analogue pour les termes se présente lorsque, considérant les valeurs de α qui approchent de l'unité, on remplace $b_{\frac{1}{2}}^{(0)}$ et $b_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ par les séries déduites de celles de Legendre pour le calcul des intégrales elliptiques complètes.

» Je m'étais proposé d'abord de porter à sept le nombre de décimales primitivement de six; je me suis décidé, par la suite, à aller jusqu'à huit et enfin neuf décimales [2]. Les Tables ont ainsi reçu tout le développement compatible avec l'emploi des premières et secondes différences.

» Sans l'assistance habile que m'a prêtée M. G. Fayet, jeune astronome de l'observatoire, ce résultat n'aurait pu être atteint. On aura une idée de l'étendue matérielle du travail si l'on remarque que, tous les nombres de la Table étant obtenus séparément sans faire intervenir l'interpolation, il a fallu calculer directement 2000 séries, chacune avec 10 décimales : au moyen des séries (4) pour les valeurs de α inférieures à 0,800, au moyen des séries de Legendre transformées pour les valeurs de α comprises entre 0,800 et 1,000. »

---

(1) *Sur le moyen d'augmenter la convergence des séries trigonométriques* (*Bulletin astronomique,* 1886).

(2) L'emploi de 9 décimales, loin d'être superflu, est à peine suffisant d'après M. Hill, dans la *Théorie de Jupiter et Saturne* (voir le t. IV des *Astronomical Papers*).

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur l'équilibre élastique d'un barrage en maçonnerie à section triangulaire.* Note de M. **Maurice Lévy**.

« 1. Dans ma Communication du 2 mai dernier, et dans d'autres écrits, j'ai dit que, pour un barrage de section triangulaire, l'emploi de la théorie mathématique de l'élasticité fournit une solution exacte pour les pressions élastiques et que cette solution se trouve être identique à celle que l'on obtient en appliquant la règle de Résistance des matériaux, dite *du trapèze*. Cette proposition suppose que le niveau de l'eau affleure la crête du barrage.

» Lorsque le niveau est plus élevé, la théorie de l'élasticité fournit encore une solution exacte simple, mais qui n'est plus conforme à la règle dont il s'agit. Nous allons envisager ce cas plus général.

» Soient, respectivement, O le sommet supérieur de la section triangulaire du barrage, A le pied du parement amont, B le pied du parement aval, de sorte que AB est l'épaisseur à la base.

» Prenons le point O pour origine des coordonnées, l'axe Ox étant horizontal et dirigé vers l'aval, l'axe Oy vertical descendant. Désignons par α l'angle de fruit AOy du parement d'amont, par β l'angle de fruit yOB du parement d'aval, et, comme dans la Communication du 2 mai 1898, nous désignerons par n_1, t respectivement les composantes normale et tangentielle de la force élastique exercée sur un élément vertical de l'amont vers l'aval, et par n, t les composantes similaires de la force élastique exercée sur un élément horizontal, par la partie du barrage placée au-dessus de lui.

» Les trois forces inconnues n, n_1, t doivent, comme nous l'avons dit dans la Note précitée, satisfaire d'abord aux trois équations différentielles

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial n_1}{\partial x} + \dfrac{\partial t}{\partial y} = 0, \qquad \dfrac{\partial t}{\partial x} + \dfrac{\partial n}{\partial y} = k, \\ \Delta_2(n + n_1) = 0, \end{cases}$$

k étant le poids spécifique de la maçonnerie. Nous prendrons le poids spécifique de l'eau pour unité, c'est-à-dire que, prenant le mètre pour unité de longueur, la tonne de 1000^{kg} sera l'unité de force.

» D'autre part, si l'on envisage un élément linéaire ds, faisant l'angle ψ avec la verticale descendante, cet angle compté positivement des y vers

les x, les composantes f_x, f_y de la force élastique f qu'il supporte sont données par les expressions

$$(2)\qquad \begin{cases} f_x = n_1 \cos\psi - t \sin\psi, \\ f_y = t \cos\psi - n \sin\psi. \end{cases}$$

» Si la force f est normale à l'élément ces expressions deviennent

$$(2')\qquad \begin{cases} n_1 \cos\psi - t \sin\psi = f \cos\psi, \\ n \sin\psi - t \cos\psi = f \sin\psi. \end{cases}$$

» Elles permettent d'exprimer les conditions sur les deux parements. Si h est la hauteur dont le niveau de l'eau dépasse la crête O du barrage, la pression normale de l'eau sur un point de la paroi d'amont dont l'ordonnée est y est : $f = y + h$. Sur la paroi d'aval, elle est $f = 0$. Donc les conditions sur les parois sont :

» 1° *Paroi d'amont.* — Pour $\psi = -\alpha$ ou $x = -y \operatorname{tang}\alpha$, on doit avoir

$$(3)\qquad \begin{cases} n_1 \cos\alpha + t \sin\alpha = (y + h) \cos\alpha, \\ n \sin\alpha + t \cos\alpha = (y + h) \sin\alpha. \end{cases}$$

» 2° *Paroi d'aval.* — Pour $\psi = \beta$ ou $x = y \operatorname{tang}\beta$:

$$(4)\qquad \begin{cases} n_1 \cos\beta - t \sin\beta = 0, \\ n \sin\beta - t \cos\beta = 0. \end{cases}$$

» 2. *Cas où le niveau de l'eau affleure la crête du barrage.* — Supposons d'abord $h = 0$. Je dis qu'alors la loi du trapèze s'applique, c'est-à-dire que n sera linéaire en x. Le moyen le plus simple de le montrer est d'appliquer cette loi, suivant les formules générales données dans notre Communication du 5 août 1895 et qui, ici, deviennent naturellement très simples. Si nous appelons n^0, n_1^0, t^0 ce que deviennent n, n_1, t dans ce cas particulier, on trouve :

» *a.* Quand le parement amont est vertical

$$(5)\qquad \begin{cases} n^0 = (k - \cot^2\beta) y + Qx, \\ n_1^0 = y, \\ t = x \cot^2\beta, \end{cases}$$

où l'on a posé pour abréger

$$(5')\qquad Q = 2 \cot^3\beta - k \cot\beta ;$$

» *b*. Si le parement d'amont est quelconque

$$n^0 = \left[k + \frac{\tan\alpha}{\tan\beta + \tan\alpha} - Q(\tan\beta - \tan\alpha)\right]\frac{y}{2} + Qx,$$

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} n_1^0 &= -\tan\beta\tan\alpha\left[Q + \frac{1}{\tan\beta + \tan\alpha}\right]x \\ &\quad + \frac{\tan^2\beta}{2}\left[k + \frac{3\tan\alpha}{\tan\beta + \tan\alpha} + Q(\tan\beta + 3\tan\alpha)\right]y, \\ t^0 &= \quad \tan\beta\tan\alpha\left[Q + \frac{1}{\tan\beta + \tan\alpha}\right]y \\ &\quad + \left[k - \frac{\tan\alpha}{\tan\beta + \tan\alpha} + Q(\tan\beta - \tan\alpha)\right]\frac{x}{2}, \end{aligned} \right.$$

en posant, pour abréger

$$(5') \qquad Q = \frac{-k\tan^2\beta + (k-1)\tan^2\alpha - 3\tan\beta\tan\alpha + 2}{(\tan\beta + \tan\alpha)^3}.$$

Q a la même signification que dans la Note du 5 mai 1895, mais se réduit ici à une constante, tandis que, dans le cas général, c'est une fonction de y.

» On vérifie facilement que ces expressions mises à la place de n, n_1, t, satisfont bien aux conditions (1), (3) et (4), du problème. On voit d'ailleurs qu'ici la pression $n = n^0$ sur une assise horizontale est non seulement linéaire en x, ce qui est la règle du trapèze, mais que les trois forces inconnues sont linéaires et homogènes à la fois en x et y.

» Si l'on pose

$$y = r\cos\varphi, \qquad x = r\sin\varphi,$$

définissant la position d'un point par ses coordonnées polaires et qu'on porte ces valeurs de $n = n^0$, $n_1 = n_1^0$, $t = t^0$ dans les expressions de f_x, f_y, on voit que r sera partout en facteur, et l'on arrive à cette proposition :

» *Si, dans une section issue de l'arête supérieure* O *d'un barrage triangulaire, on envisage des éléments superficiels parallèles, les forces élastiques f qu'elles supportent sont elles-mêmes parallèles et leurs grandeurs sont proportionnelles aux distances r des éléments considérés à la crête du barrage.*

» 3. *Cas où le niveau dépasse la crête.* — Supposons à présent que le niveau dépasse la crête du barrage d'une hauteur h. Posons alors

$$(6) \qquad n = n^{(0)} + n^{(1)}, \qquad n_1 = n_1^{(0)} + n_1^{(1)}, \qquad t = t^{(0)} + t^{(1)},$$

$n^{(0)}$, $n_1^{(0)}$, $t^{(0)}$ ayant les valeurs ci-dessus trouvées. Les nouvelles inconnues $n^{(1)}$, $n_1^{(1)}$, $t^{(1)}$ devront alors satisfaire aux équations différentielles (1) privées

du second membre k et aux conditions aux parois (3) et (4) après qu'on aura enlevé du second membre le terme y. On voit de suite qu'on pourra satisfaire à toutes ces conditions en prenant pour les inconnues des fonctions homogènes et de degré zéro, c'est-à-dire des fonctions du rapport $\frac{x}{y}$ ou, si l'on veut, de l'angle polaire φ. Car de telles fonctions se réduisent bien à des constantes sur les parois, comme cela est exigé. En faisant en sorte de satisfaire aux équations (1) et d'obtenir les constantes h ou o indiquées par les équations (3) et (4) privées du terme y, on obtient les expressions suivantes, que l'on vérifie aisément satisfaire aux conditions indiquées :

» *a*. Si le parement amont est vertical

$$(7)\quad \begin{cases} n^{(1)} = \dfrac{-h}{\operatorname{tang}\beta - \beta}(\beta - \varphi - \sin\varphi\cos\varphi), \\ n_1^{(1)} = \dfrac{-h}{\operatorname{tang}\beta - \beta}(\beta - \varphi + \sin\varphi\cos\varphi - \operatorname{tang}\beta), \\ t^{(1)} = \dfrac{h\sin^2\varphi}{\operatorname{tang}\beta - \beta}; \end{cases}$$

» *b*. Si le parement amont est quelconque et si l'on fait, pour abréger,

$$\beta + \alpha = \delta,$$

on obtient

$$(7')\quad \begin{cases} n^{(1)} = \dfrac{-h}{\sin\delta - \delta\cos\delta}[(\beta - \varphi - \sin\varphi\cos\varphi)\cos\delta - \sin\alpha\cos\beta], \\ n_1^{(1)} = \dfrac{-h}{\sin\delta - \delta\cos\delta}[(\beta - \varphi + \sin\varphi\cos\varphi)\cos\delta - \sin\beta\cos\alpha], \\ t^{(1)} = \dfrac{-h}{\sin\delta - \delta\cos\delta}\left[\dfrac{\cos2\varphi\cos\delta - \cos(\beta - \alpha)}{2}\right]. \end{cases}$$

» Les équations (6), où les seconds membres sont donnés par les expressions (4), (4′) ou (5), (5′) et (7) ou (7′), fournissent n, n_1, t. On en tire, par les équations (2), la force élastique f sur n'importe quel élément d'inclinaison ψ sur la verticale. Si l'on veut les composantes normale et tangentielle f_n et f_t de f au lieu de celles f_x, f_y, on a

$$(8)\quad \begin{cases} f_n = \dfrac{n_1 + n}{2} + \dfrac{n_1 - n}{2}\cos2\psi - t\sin2\psi, \\ f_t = \dfrac{n_1 - n}{2}\sin2\psi + t\cos2\psi. \end{cases}$$

» Les forces $n^{(1)}$, $n_1^{(1)}$, $t^{(1)}$ restent constantes le long d'une section *radiale*

ou issue de la crête O du barrage. Il s'ensuit que, dans le cas que nous considérons ici, le théorème de la fin du § 2 se modifierait en ce que les forces élastiques agissant sur les éléments parallèles qu'on y considère, au lieu de varier proportionnellement à r, varient linéairement avec cette grandeur.

» *Observations.* — On voit que si h n'est pas nul, n ne varie plus linéairement avec x. La loi du trapèze ne s'applique plus et si h était considérable, cette loi serait sans doute en défaut d'une façon très appréciable. Nos formules permettent de faire facilement les calculs numériques nécessaires pour s'en rendre compte.

» Si h devenait négatif, c'est-à-dire si le niveau descendait au-dessous de la crête, nos formules ne s'appliqueraient plus.

» Le problème pourrait sans doute être encore résolu exactement, mais par l'emploi de séries.

» 4. *Déplacements élastiques.* — Ayant les forces élastiques n, n_1, t, il est facile d'en déduire le déplacement élastique de chaque point et, par conséquent, d'obtenir la flèche du barrage.

» Les formules de l'élasticité donnent, en appelant μ et ε deux coefficients relatifs à l'élasticité de la maçonnerie, et u et v les composantes horizontale et verticale du déplacement élastique d'un point :

$$(9) \qquad \left\{ \begin{aligned} 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} &= -(1-\varepsilon)n_1 + \varepsilon n, \\ 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} &= -(1-\varepsilon)n + \varepsilon n_1, \\ \mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) &= -t. \end{aligned} \right.$$

» Posons, pour abréger,

$$\begin{aligned} n^0 &= a\,x + b\,y, \\ n_1^0 &= a_1 x + b_1 y, \\ t^0 &= (k-b)x - a_1 y, \end{aligned}$$

les constantes a, b, a_1, b_1 étant données par les formules (5).

» Les trois équations (9), entre les deux seules inconnues u et v, sont toujours compatibles et l'on obtient, en appelant u_0, v_0, K trois constantes d'intégration dont la première représente la flèche que prend le barrage, c'est-à-dire le déplacement horizontal de son sommet O, et la

seconde son déplacement vertical :

$$2\mu(u-u_0)=[-a_1+\varepsilon(a+a_1)]\frac{x^2}{2}+[-b_1+\varepsilon(b+b_1)]xy+[a+2a_1-\varepsilon(a+a_1)]\frac{y^2}{2}$$
$$+\frac{h}{\sin\delta-\delta\cos\delta}[(1-2\varepsilon)(\beta-\varphi)\cos\delta-\sin\beta\cos\alpha+\varepsilon\sin\delta]x-\frac{y}{2}\cos(\beta-\alpha)$$
$$+(1-\varepsilon)\cos\delta\, y\,\mathrm{Log}\frac{x^2+y^2}{K^2},$$

$$2\mu(v-v_0)=[b_1+2b-\varepsilon(b+b_1)-2k]\frac{x^2}{2}+[-a+\varepsilon(a+a_1)]xy+[-b+\varepsilon(b+b_1)]\frac{y^2}{2}$$
$$+\frac{h}{\sin\delta-\delta\cos\delta}[(1-2\varepsilon)(\beta-\varphi)\cos\delta-\sin\alpha\cos\beta+\varepsilon\sin\delta]y-\frac{x}{2}\cos(\beta-\alpha)$$
$$-(1-\varepsilon)\cos\delta\, x\,\mathrm{Log}\frac{x^2+y^2}{K^2}.$$

» On détermine les trois constantes u_0, v_0, K en exprimant que le barrage est encastré, c'est-à-dire qu'au milieu de sa base, soit en appelant H sa hauteur : pour $y=H$, $x=H\frac{\tang\beta-\tang\alpha}{2}$, on a

$$u=0, \qquad v=0, \qquad \frac{\partial v}{\partial x}=0.$$

» Pour les calculs numériques, le coefficient d'élasticité E est donné en fonction de μ et ε par la formule

$$E=\frac{2(1+\varepsilon)}{1-2\varepsilon}\mu.$$

» On prend habituellement $\varepsilon=\frac{1}{4}$; d'où $\mu=\frac{2}{5}E$.

» Si le niveau de l'eau affleure la crête du barrage, $h=0$ et les déplacements sont des fonctions du second degré de x et y. »

PHYSIQUE. — *Sur l'entretien du mouvement pendulaire sans perturbation. Entretien du pendule géodésique.* Note de M. G. LIPPMANN.

« 1. On sait que lorsque l'on entretient le mouvement d'un pendule, comme on le fait d'ordinaire, à l'aide d'un rouage d'horlogerie, la durée des oscillations est altérée : il y a perturbation. Suivant une remarque que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie [1], toute perturbation

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXII; 1896.

disparaît, pourvu que l'on entretienne le mouvement par une série d'impulsions instantanées, alternativement égales et de signes contraires, imprimées au pendule successivement à la montée et à la descente. La position du pendule au moment de l'impulsion peut être quelconque, pourvu qu'elle soit la même pour deux impulsions successives. Dans ce cas, deux impulsions successives produisent des perturbations égales et de signe contraire et dont la somme est rigoureusement nulle.

» Il est bon, par surcroît, de produire les impulsions au moment du passage par la position d'équilibre; les perturbations produites par chaque impulsion sont alors isolément nulles ([1]), ou du moins infiniment petites, et, en outre, en alternant leurs signes, on rend nulle leur somme algébrique.

» Dans le cas où l'intervalle de temps θ qui sépare le passage par la position d'équilibre du moment où se produit l'impulsion, est très petit, on calcule la perturbation, simplement en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur au premier. Soit y_1 l'élongation au moment de l'impulsion. Pendant le temps θ, la vitesse est constante et égale à la vitesse maxima $\frac{2\pi a}{T}$, a étant l'amplitude maxima et T la période. On a donc

$$\theta = y_1 : \frac{2\pi a}{T}. \tag{1}$$

Avant l'impulsion, le mouvement du pendule pourrait être représenté par une sinusoïde amortie qui rencontre l'axe du temps en un point O, dont la distance à l'ordonnée y_1 est θ. Après l'impulsion, le mouvement est représenté par un arc de sinusoïde amortie, d'amplitude a', plus grande que a. Cet arc prolongé coupe l'axe du temps en un point O'; c'est-à-dire que le mouvement est le même que si le passage par la verticale avait eu lieu en O'. La perturbation est précisément égale à OO'. La distance du point O' à l'ordonnée y_1 est

$$\theta' = y_1 : \frac{2\pi a'}{T}. \tag{2}$$

Des équations (1) et (2) on tire

$$\frac{\theta - \theta'}{T} = 2\pi \frac{y_1}{a} \cdot \frac{a' - a}{a}.$$

([1]) Lord Kelvin a construit une horloge dans laquelle les impulsions ont lieu au moment du passage par la verticale et dont le fonctionnement est parfaitement régulier.

Pour qu'il y ait entretien, il faut que l'accroissement d'amplitude $a' - a$, dû à l'impulsion, comprenne l'amortissement μ; on a donc $\frac{a'-a}{a} = \mu$; et finalement on a pour valeur de la perturbation φ_1 due à une impulsion unique

$$\frac{\theta - \theta'}{T} = 2\pi \frac{y_1}{a} \mu = \varphi_1. \tag{3}$$

L'impulsion suivante, qui a lieu lorsque l'ordonnée y_1 est de nouveau atteinte, mais avec changement de signe de la vitesse, donne lieu à une perturbation φ_2 qui a même expression que φ_1 au signe près. Que l'on construise d'ailleurs la figure dans les deux cas : on obtient deux figures, symétriques l'une de l'autre par rapport à une ordonnée de la courbe. D'où

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 0.$$

» 2. On peut appliquer le même principe à l'entretien du pendule géodésique.

» Supposons ce pendule muni d'un aimant horizontal, qui pénètre dans une bobine d'entretien. Cette bobine reçoit les courants alternés qui servent en même temps à entretenir un balancier muni d'un contact électrique et qui s'entretient lui-même. Je dis que le pendule géodésique sera entretenu sans perturbation : il y a entretien, mais non *synchronisation*, lors même qu'il y aurait une petite différence entre les périodes du pendule et du balancier.

» En effet, une première impulsion produit une perturbation $\varphi_1 = 2\pi \frac{y_1}{a} \mu$. A l'impulsion suivante, la perturbation est $\varphi_2 = -2\pi \frac{y_2}{a} \mu$. Les élongations y_1 et y_2 ne sont pas identiques puisque les périodes sont différentes. On a $y_2 = y_1(1 + \varepsilon)$, ε étant une petite fraction; d'où

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \frac{1}{2\pi} \frac{y_1}{a} \mu\varepsilon.$$

» Pour apprécier ce que vaut cette perturbation résiduelle, prenons un exemple numérique : Supposons les périodes égales au début à un millième près, c'est-à-dire $\varepsilon = \frac{1}{1000}$. Soit $\frac{y_1}{a} = \frac{1}{100}$; soit $\mu = \frac{1}{5000}$, valeur

trouvée expérimentalement pour plusieurs instants; il vient

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \frac{1}{3,14}\,\frac{1}{100}\,\frac{1}{5000}\,\frac{1}{1000} = \frac{1}{3,109},$$

quantité absolument négligeable.

» L'entretien ainsi assuré, il serait commode d'agir sur la vis qui règle la longueur du balancier, de manière à annuler graduellement ε; non pour diminuer la perturbation, mais afin que l'écart de la verticale $\left(\frac{y_1}{a}\right)$ se maintienne d'elle-même très petite. On peut arriver à annuler ε puisque l'expérience dure indéfiniment. On parviendrait ainsi : 1° à entretenir indéfiniment le pendule géodésique, tout en maintenant son amplitude très petite; 2° à lire le nombre de ses oscillations sur la minuterie solidaire du balancier.

» 3. Peut-être pourrait-on appliquer le même principe à une expérience plus délicate : la détermination de la masse de la Terre.

» Un petit équipage analogue à celui de Cavendish, et porté par un fil de torsion très faible, oscillerait sous l'influence de deux sphères attirantes en plomb; il serait placé dans un vide très parfait, précautions déjà prises par M. Boys. Enfin, on l'entretiendrait par une série d'impulsions alternées de manière à ne pas modifier sa durée d'oscillation, et peut-être à obtenir cette durée avec une grande approximation. »

PHYSIQUE. — *Observations nouvelles sur le phénomène de Zeeman.* Note de MM. **Henri Becquerel** et **H. Deslandres.**

« Nous avons déjà présenté à l'Académie (¹) les premiers résultats de recherches expérimentales que nous avons entreprises sur le phénomène de Zeeman. En particulier, nous avons signalé, dans le spectre du fer, un mode nouveau de division des raies sous l'influence d'un champ magnétique.

» Au cours de ces recherches, nous avons pu disposer d'un champ magnétique plus intense que celui de nos premières expériences, grâce à l'obligeance de M. Pierre Weiss qui nous a prêté un électro-aimant de son invention, dont la disposition originale permet d'obtenir, sous un volume et avec un poids relativement faibles, des champs magnétiques très intenses, s'élevant jusqu'à 35000 unités C. G. S.

» *Disposition expérimentale.* — Nous ne reviendrons pas sur la descrip-

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 997; 4 avril 1898.

tion du spectroscope photographique à réseau Rowland, qui a été donnée dans la Note précitée. Une première série de photographies des spectres a été faite en prenant pour source lumineuse une étincelle d'induction éclatant entre deux pointes placées elles-mêmes entre les armatures coniques tronquées de l'électro-aimant Weiss, armatures aussi rapprochées que le permettait le support spécial des électrodes. Dans ces conditions, le champ magnétique est à peu près uniforme sur la longueur de l'étincelle, et, avec un courant de 9 à 10 ampères, il atteint environ 20000 unités C.G.S. Nous avons ainsi obtenu une série de très belles épreuves, montrant les diverses particularités du phénomène de Zeeman pour des raies comprises entre les longueurs d'onde $\lambda = 5000$ et $\lambda = 2200$ unités d'Angström.

» Nous avons alors cherché à augmenter autant qu'il était possible le champ magnétique dans la région où éclatait l'étincelle, et nous y sommes parvenus en employant le dispositif suivant :

» Les armatures de l'électro-aimant ont été formées de deux cônes de fer doux, bien recuit, dont les sommets étaient placés vis-à-vis l'un de l'autre, et à 1^{mm} de distance. L'un des deux cônes était isolé par une lame de mica. Pour étudier le spectre du fer on faisait éclater l'étincelle entre les pointes des armatures elles-mêmes, et l'on obtenait ainsi un champ très intense. Nous estimons avoir pu réaliser ainsi un champ de 35000 unités C.G.S.

» Dans ce cas les radiations émises étaient observées dans une direction perpendiculaire aux lignes de force du champ magnétique. On sait que ces radiations sont polarisées rectilignement dans les plans principaux du champ. Au moyen d'une lentille, soit de verre, soit de spath fluor, on formait sur la fente du spectroscope une image de l'étincelle, dédoublée par son passage au travers d'un rhomboèdre de spath d'Islande.

» Pour étudier les spectres des radiations émises dans la direction des lignes de force du champ, on a substitué, à l'une des pointes, un cône tout à fait semblable, mais percé suivant son axe d'un canal cylindrique de 1^{mm} de diamètre, qui se continuait en s'élargissant au travers de l'armature cylindrique de l'appareil. L'étincelle éclatait toujours entre les deux armatures, mais le champ était un peu moins intense qu'avec les deux pointes.

» On sait que les vibrations lumineuses observées parallèlement au champ magnétique sont polarisées circulairement; l'analyseur circulaire qui permettait de séparer les vibrations de sens inverses et de juxtaposer les deux spectres était formé d'un rhomboèdre de spath d'Islande, muni d'une lame quart d'onde appropriée à la région du spectre que l'on se proposait de photographier.

» Enfin, pour étudier les spectres de corps autres que le fer, nous avons disposé des armatures coniques, dans l'axe desquelles était percé un trou cylindrique de 1^{mm}, et où l'on pouvait placer des fragments de métaux divers ou de charbon, formant la pointe du cône; l'une des armatures était isolée, et l'étincelle éclatait entre les pointes; l'observation était faite alors perpendiculairement au champ.

» *Résultats généraux.* — Dans ces conditions éminemment favorables nous avons étudié plusieurs spectres de bandes et de lignes.

» 1. *Spectres de bandes.* — Les bandes examinées sont :

» 1° Les bandes attribuées au carbone et au cyanogène, et en particulier la bande $\lambda = 3883,1$.

» 2° Les bandes du pôle négatif de l'azote et les bandes du pôle positif de l'azote qui sont formées de triplets enchevêtrés.

» Dans le champ magnétique très intense et avec le quatrième spectre du réseau Rowland décrit dans notre précédente Note, les raies des bandes n'ont montré ni dédoublement ni élargissement appréciables, alors que, dans des conditions identiques, les raies du spectre de lignes de l'air ont, au contraire, été fortement divisées.

» L'insensibilité des spectres de bandes à l'influence d'un champ magnétique, même très intense, déjà signalée dans notre dernière Note, apparaît donc comme un fait général d'une importance évidente.

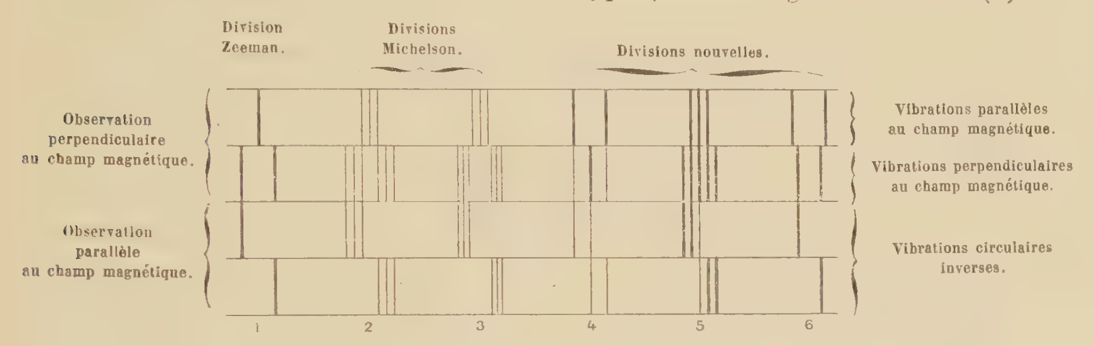
» 2. *Spectres de lignes.* — Nous avons étudié les spectres de lignes de divers métaux, et plus particulièrement le spectre du fer; nous ne parlerons aujourd'hui que de ce dernier. Les raies étudiées sont comprises entre $\lambda = 5000$ et $\lambda = 2200$; les radiations émises ont été observées, soit dans une direction normale au champ magnétique, soit parallèlement au champ.

» Lorsque l'étincelle éclate entre les pointes des armatures coniques, celle-ci traverse des régions où le champ n'est pas uniforme; la variabilité du champ se traduit par une déformation des raies dédoublées, dont la courbure permet de suivre l'influence d'un champ d'intensité progressivement croissante.

» Le relevé des très nombreux clichés que nous avons obtenus, et leur comparaison pour les rattacher l'un à l'autre et les ramener à des conditions communes, constituent une opération très longue dont nous publierons ultérieurement les résultats; nous nous proposons aujourd'hui de résumer sommairement les faits généraux qu'un premier examen de nos clichés nous a permis d'observer.

» *Modes de division signalés antérieurement.* — D'une manière générale, la plupart des raies fortes offrent la division simple en triplet annoncée

par M. Zeeman : lorsque, au moyen d'un rhomboèdre de spath, on analyse les vibrations émises perpendiculairement au champ, en juxtaposant les images, on obtient une raie simple pour les vibrations parallèles au champ, et un doublet pour les vibrations perpendiculaires; sur nos épreuves, ces raies se présentent disposées comme le type (1) de la figure ci-contre ([1]).



» D'autres raies peuvent être ramenées aux deux types généraux de division annoncés par M. Michelson [types (2) et (3) de la figure] et qui comprennent le cas particulier étudié par M. Cornu, notamment pour la raie D_1 du sodium.

» Un assez grand nombre de raies du fer offrent un mode de dédoublement analogue à celui de la raie D_1; pour la plupart de ces raies, le doublet des vibrations parallèles au champ est net, le doublet perpendiculaire est diffus, et chacune des composantes de ce dernier doublet s'étale avec tendance à un dédoublement dans la région la plus intense du champ. Quelques raies, et en particulier la raie $\lambda = 3465,95$, manifestent nettement ce dédoublement. Ce dernier cas rentrerait dans les types de M. Michelson par la suppression d'une des composantes de chaque triplet.

» D'après M. Michelson, chacune des trois raies primitives de Zeeman devrait toujours se diviser en trois composantes ayant des intensités quelconques, une ou deux des composantes pouvant être très faibles. Or, avec des raies, intenses par elles-mêmes, et fortement dédoublées par le champ, nous n'avons pu obtenir, même par une longue pose, les composantes annoncées par M. Michelson; aussi pensons-nous que cette division en triplets n'est pas aussi générale que le pense M. Michelson. Nous avions

(1) Les deux raies du doublet sont symétriques par rapport à la raie centrale, cependant une de ces raies est souvent plus intense et plus large que l'autre; avec une dispersion plus grande, elle deviendrait peut-être double.

du reste déjà signalé un mode de division ne rentrant pas dans les catégories précédentes et que nous avons appelé *inversion*.

» *Modes nouveaux de division. Raies inversées.* — Les modes de division signalés jusqu'ici étaient tels que les raies des vibrations perpendiculaires au champ comprenaient toujours entre elles les raies des vibrations parallèles.

» Les raies dont il va être question présentent le phénomène *inverse :* les raies du spectre des vibrations parallèles au champ comprennent les raies des vibrations perpendiculaires. Parmi les raies qui offrent ce caractère, on peut distinguer trois groupes principaux :

» 1° Le doublet des vibrations parallèles au champ est formé de raies fines et fortes; les vibrations perpendiculaires présentent une raie médiane forte, puis, lorsque la pose est suffisante, deux raies nouvelles, faibles, apparaissent sur le prolongement des deux lignes fortes du doublet des vibrations parallèles au champ. Les vibrations perpendiculaires au champ constituent donc un triplet. Si l'on examine cette raie dans la direction du champ magnétique, le triplet précédent se décompose en deux doublets polarisés circulairement en sens contraires et ayant une raie commune quant à la longueur d'onde; l'aspect de ces raies sur nos épreuves est représenté par le type (4) de la figure. Parmi les raies de ce groupe, on peut citer les raies

$$\lambda = 3865,67, \quad \lambda = 3733,47, \quad \lambda = 2566,99, \quad \lambda = 2517,25, \quad \lambda = 2413,37$$

» 2° Le doublet des vibrations parallèles au champ est net, mais les vibrations perpendiculaires, de même que les vibrations circulaires, forment une bande diffuse; telles sont les raies

$$\lambda = 3888,63, \quad \lambda = 3587,13, \quad \lambda = 2730,79.$$

» 3° Les vibrations parallèles au champ forment un doublet; les vibrations perpendiculaires n'offrent pas de raie médiane, mais un doublet net, moins écarté que celui des vibrations parallèles. Telle est notamment la raie $\lambda = 2411,16$ qui se rapporte au type (6) de la figure.

» *Raies quintuples.* — A côté des deux types principaux de division que nous venons de signaler, il convient de citer un troisième type qui présente à la fois les caractères des deux autres. Certaines raies deviennent quintuples dans le spectre des vibrations perpendiculaires au champ, et triples dans le spectre des vibrations parallèles [type (5) de la figure]. Telles sont les raies $\lambda = 3788,01$, $\lambda = 3743,45$. Observée parallèlement

aux lignes de force, la raie $\lambda = 3788,01$ montre deux triplets égaux polarisés circulairement en sens inverse et ayant une longueur d'onde commune. La raie quintuple $\lambda = 3743,45$ offre une dissymétrie particulière.

» *Anomalies diverses.* — Plusieurs raies présentent la particularité d'être dédoublées également dans les deux spectres; telles sont, entre autres, les raies $\lambda = 4250,93$, $\lambda = 2578,01$.

» Nous avions déjà signalé dans notre précédente Note le fait remarquable de raies n'éprouvant aucune modification dans le champ magnétique alors que les raies voisines sont fortement divisées; telles sont en particulier les raies

$$\lambda = 3850,12, \qquad \lambda = 3767,31, \qquad \lambda = 3746,06.$$

» On rencontre encore des raies présentant des modifications très particulières. Par exemple, pour la raie $\lambda = 3732,56$, une seule des composantes primitives de Zeeman dans le spectre des vibrations perpendiculaires au champ est remplacée par un doublet; de même pour le spectre des vibrations circulaires.

» La raie $\lambda = 4118,62$ apparaît comme une bande diffuse et vraisemblablement triple dans le spectre des vibrations parallèles au champ, et offre un large doublet avec diffusion dans le spectre perpendiculaire.

» La raie $\lambda = 3443,93$ est triple dans le spectre des vibrations parallèles au champ et apparaît dans l'autre comme une bande diffuse ayant à peu près la largeur du triplet.

» Les raies $\lambda = 3840,58$ et $\lambda = 3748,39$ donnent, dans le spectre des vibrations parallèles au champ, un triplet très net, dont les composantes extrêmes se prolongent dans le spectre perpendiculaire et sont alors doublées extérieurement d'une ligne diffuse.

» Quelques-uns de ces modes singuliers de division peuvent se rattacher aux types indiqués par M. Michelson.

» *Recherche de la loi des dédoublements.* — Au milieu des variations multiples de grandeur et d'aspect que présente le phénomène de Zeeman, il paraît difficile d'apercevoir la loi complexe de distribution des divisions des raies dans le spectre, avant d'avoir relevé très exactement et comparé entre eux tous nos clichés. Cependant on peut dès maintenant signaler les caractères généraux suivants :

» Les dédoublements observés dans la région ultra-violette sont en moyenne notablement plus petits que ceux de la région bleue. Le phéno-

mène paraît lié à une fonction de la longueur d'onde qui grandit avec cette variable.

» Si l'on examine une région très restreinte et riche en raies, on peut y rencontrer les anomalies et les dédoublements les plus divers dans le voisinage immédiat de radiations insensibles à l'influence magnétique; si l'on cherche à classer les dédoublements en fonction de la longueur d'onde des raies correspondantes, on reconnaît que, pour la plupart, on peut les ranger en diverses catégories, telles que, pour des raies de longueurs d'onde voisines, les dédoublements soient entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, ..., et que, dans une même catégorie, les dédoublements soient à peu près proportionnels au carré de la longueur d'onde.

» Le fait est particulièrement net pour les séries des dédoublements les plus grands, de sorte que, suivant les vues théoriques émises par l'un de nous, la modification que chaque raie de ces séries éprouve de la part du champ magnétique correspondrait à une même variation dans le nombre des vibrations lumineuses émises pendant le même temps.

» Notons encore que pour les raies qui se divisent en bandes fines, telles que les raies inversées du premier groupe et les raies quintuples, les dédoublements des radiations vibrant parallèlement ou perpendiculairement au champ, sont, pour la même raie, exactement dans les rapports de 1, 2, 3, 4....

» La distribution des dédoublements dans le spectre en fonction de la longueur d'onde paraît, en outre, affecter une sorte de périodicité, dont nous préciserons les caractères quand nous publierons les relevés des nombreux clichés que nous avons obtenus ([1]). »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition de l'eau par les sels de protoxyde de chrome, et sur l'emploi de ces sels pour l'absorption de l'oxygène.* Note de M. **Berthelot**.

« On sait avec quelle avidité les dissolutions des sels de protoxyde de chrome absorbent l'oxygène, propriété utilisée à diverses reprises dans l'analyse gazométrique. Elle s'accomplit avec un dégagement de chaleur considérable, déterminé par M. Recoura au moyen du chlorure chromeux.

([1]) Nous avons été obligeamment aidés dans ces expériences par M. Matout.

D'après Péligot il se forme ainsi un oxychlorure :

$$2\,CrCl^2 \text{ dissous} + O \text{ gaz} = Cr^2Cl^4O \text{ dissous} \ldots\ldots \quad +100^{Cal},4$$

» Ce nombre surpassant notablement la chaleur de formation de l'eau par ses éléments, soit

$$H^2 + O = H^2O \text{ dégagé} \ldots\ldots\ldots \quad +69^{Cal}$$

il en résulte que le chlorure chromeux doit tendre à décomposer l'eau avec développement d'hydrogène.

» Cependant, comme dans beaucoup de cas analogues, cette réaction est possible, mais non nécessaire. En fait elle n'a pas lieu à la température ordinaire. Quand on opère avec une dissolution de chlorure chromeux parfaitement pur et *exempt de toute trace d'acide libre,* l'eau ne se décompose pas et ne produit pas d'hydrogène sensible.

» Je m'en suis assuré avec une dissolution de chlorure chromeux conservée dans un vase hermétiquement clos pendant onze années. Cette dissolution absorbait d'ailleurs à la fin de l'expérience cinq fois son volume d'oxygène, précisément comme le jour de sa préparation.

» La présence d'une trace d'acide chlorhydrique libre donne lieu à une petite quantité d'hydrogène, comme je l'ai vérifié; j'y vais revenir.

» La décomposition de l'eau par le chlorure chromeux pur aurait lieu au contraire à une température supérieure à 250°, d'après Recoura : résultat prévu par la théorie et conforme aux observations relatives à la nécessité d'un certain travail préliminaire pour la détermination des réactions.

» C'est en raison de ces propriétés que l'on utilise aujourd'hui le chlorure chromeux, soit pour doser l'oxygène dans l'analyse d'un mélange gazeux, soit pour en absorber les dernières traces, dans la préparation d'un gaz que l'on désire obtenir rigoureusement exempt d'oxygène.

» Les observations que je vais présenter montrent que la décomposition de l'eau par le chlorure chromeux peut, cependant, être effectuée dès la température ordinaire, sous l'influence d'une énergie auxiliaire et additionnelle, et que l'on doit redouter, dans les expériences faites sur les gaz, l'introduction de l'hydrogène qui peut en résulter.

» Il suffit, en effet, d'ajouter à une dissolution de chlorure chromeux de l'acide chlorhydrique pour déterminer, même à froid, la décomposition de l'eau et un dégagement d'hydrogène. Ce dégagement ne s'opère pas immédiatement, si ce n'est en faible proportion. Cependant, on ne tarde

pas à voir apparaître des bulles d'hydrogène, qui se succèdent ensuite très lentement. Une solution de chlorure chromeux, susceptible d'absorber $4^{vol},8$ d'oxygène et, par conséquent, de dégager, pour 1 volume de liqueur, $9^{vol},6$ d'hydrogène, en a produit ainsi, dans un essai, au bout de quarante-huit heures en été, presque son volume. J'ai observé également ce dégagement en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique étendu à une bouillie d'acétate chromeux et d'eau.

» Il se poursuit et augmente sans cesse pendant plusieurs mois. Au bout de deux mois (mai et juin 1898), la liqueur renfermait encore les $\frac{2}{5}$ du chlorure chromeux inaltéré. D'après l'analyse, le volume de l'hydrogène dégagé, vérifié d'autre part, répond aux $\frac{3}{5}$ du volume théorique indiqué par la composition initiale. La liqueur ainsi obtenue laisse dégager de fines bulles d'hydrogène sous l'influence de l'agitation ou du changement de pression.

» On peut, ce semble, rendre compte de la lenteur de cette réaction, en se reportant aux intéressantes observations de M. Recoura sur les deux chlorures chromiques isomères qu'il a découverts, l'un d'eux donnant naissance à une liqueur verte, l'autre à une liqueur violette, et la liqueur verte se changeant sous l'influence du temps en liqueur violette, avec dégagement de $+18^{Cal},8$. Il en résulte que la combinaison du chlore gazeux, Cl^2, avec le chlorure chromeux dissous

$$2CrCl^2 \text{ dissous} + Cl^2 \text{ gaz} = Cr^2Cl^6 \text{ dissous}$$

dégage des quantités de chaleur inégales, suivant qu'elle donne naissance à la liqueur verte ($+94^{Cal},6$) ou à la liqueur violette ($+113^{Cal},4$). Or le premier chiffre est inférieur à la chaleur dégagée par l'oxygène formant un oxychlorure, Cr^2Cl^4O, avec le chlorure chromeux dissous ($+100,4$). On conçoit dès lors que l'oxychlorure ne soit pas transformé par l'acide chlorhydrique dans le chlorure chromique des liqueurs vertes, ce qui absorberait $-5^{Cal},8$; mais le changement devient possible à la longue, par suite de la formation lente des liqueurs violettes, ce qui dégage au contraire $+13^{Cal},0$.

» De même, on conçoit que l'addition de l'acide chlorhydrique étendu à une solution de chlorure chromeux n'augmente pas immédiatement son aptitude propre à décomposer l'eau, puisqu'elle n'ajoute aucune énergie supplémentaire; cet acide n'étant pas apte à transformer de suite l'oxychlorure en sesquichlorure (liqueur verte). Mais le même acide agira autrement sous l'influence du temps, car il tend alors à former la dissolution violette

de sesquichlorure, avec un dégagement complémentaire de 13^{Cal} : énergie auxiliaire qui intervient alors pour déterminer la décomposition lente de l'eau.

» Des phénomènes analogues interviennent dans la conservation des dissolutions du chlorure chromeux, préparé en faisant agir le zinc sur l'alun de chrome dissous, avec addition d'un excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure chromeux, ainsi préparé, en présence d'un excès d'acide, ne subsiste pas définitivement; mais il se détruit peu à peu, avec un dégagelent d'hydrogène.

» Faisons maintenant l'application de ces résultats à l'analyse et à la purification des gaz.

» Le chlorure chromeux pur, absolument exempt d'acide libre, semble pouvoir être employé à cet effet. Mais c'est un corps dont la préparation est très difficile à un tel degré de pureté. Il y a lieu d'ailleurs de réserver ses actions propres, que j'ai constatées sur l'acétylène et autres carbures.

» Si on le remplace par une liqueur acide, préparée soit en réduisant l'alun de chrome par le zinc et l'acide chlorhydrique, soit en dissolvant dans ce dernier acide l'acétate chromeux, une semblable liqueur se décomposera peu à peu en dégageant de l'hydrogène et en demeurant saturée par ce même gaz. Elle l'introduira dès lors, en petite dose, dans les gaz qui pourront être agités avec elle, dans le but de les débarrasser d'oxygène. On voit par là que cette liqueur ne saurait être employée avec sécurité, ni dans les analyses eudiométriques très précises, ni dans la purification absolue des gaz, autres que l'hydrogène. »

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — *Sur la réaction entre l'hydrogène libre et l'acide azotique*, par M. Berthelot.

« Dans le cours de mes expériences sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène [1], j'ai été conduit à étudier la réaction de chacun de ces deux gaz, pris séparément, sur divers agents que je me proposais de mettre en contact avec le mélange tonnant.

» L'hydrogène, en particulier, attaque l'acide sulfurique pur et concentré dès la température ordinaire, en formant de l'acide sulfureux [2].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XIII, p. 30.

[2] Même Recueil, p. 64.

» L'hydrogène et l'acide azotique, au contraire, ont donné un résultat inattendu; car ils n'ont exercé aucune action réciproque ni à froid, ni à 100°; même dans les conditions où l'acide azotique se décomposait pour son propre compte, avec dégagement d'oxygène.

» Indiquons brièvement les résultats observés.

» 1. On a placé dans un tube, fermé par un bout, une ampoule de verre, renfermant $1^{gr},52$ d'acide azotique très pur, AzO^3H, et presque complètement remplie. On a étranglé le tube; ce qui en a réduit la capacité vide intérieure à $31^{cc},8$ (volume de l'ampoule déduit). On l'a rempli d'hydrogène sec et scellé à la lampe. On a brisé l'ampoule. Le tube a été placé horizontalement, sur un toit exposé à la lumière solaire, du 13 au 26 février 1898. Au bout de ce temps, on a extrait le gaz qu'il renfermait, soit 101^{cc}, formés de $31^{cc},7$ d'hydrogène et $69^{cc},3$ d'oxygène (réduits à la température et à la pression initiales). On voit que l'hydrogène se retrouve en totalité; l'oxygène s'étant formé dans la décomposition propre de l'acide azotique.

» 2. La dose d'oxygène formée sans hydrogène dans un tube semblable, d'une capacité de 28^{cc}, où l'on avait fait le vide et que l'on avait placé à côté du précédent, a été trouvée égale à 65^{cc}; c'est-à-dire aussi voisine de la précédente qu'on pouvait l'espérer dans des essais de ce genre.

» 3 et 4. Deux tubes semblables, renfermant de l'acide azotique ($1^{gr},50$) pur, ont été placés dans l'obscurité; dans l'un on avait fait le vide, l'autre ayant été rempli d'hydrogène pur. Au bout du même temps que ci-dessus, les deux tubes ont été ouverts. L'acide était demeuré sensiblement incolore. Dans l'un de ces tubes, aucun gaz ne s'était formé. Dans l'autre, le volume de l'hydrogène et sa composition n'avaient pas été modifiés.

» 5 et 6. Mêmes dispositions. Les deux tubes sont maintenus à 100°, pendant une heure. Le tube vide a fourni ensuite 18^{cc} d'oxygène.

» Le tube à hydrogène : 26^{cc} d'hydrogène et 21^{cc} d'oxygène.

» La capacité initiale du dernier tube était $26^{cc},5$.

» On voit que l'hydrogène n'a pas été absorbé, et que sa présence n'a pas modifié sensiblement le dégagement de l'oxygène, formé aux dépens de l'acide azotique.

» 7 et 8. Mêmes dispositions. Les deux tubes sont maintenus ensemble à 100°, pendant vingt heures. Le tube vide a fourni 28^{cc} d'oxygène; le tube à hydrogène : $32^{cc},5$ d'hydrogène et $29^{cc},8$ d'oxygène, sa capacité initiale

étant $32^{cc},7$. L'hydrogène n'a donc pas été absorbé et l'oxygène s'est dégagé de la même manière en sa présence et en son absence.

» L'inactivité de l'hydrogène à l'égard de l'acide azotique, dans ces conditions, est d'autant plus frappante qu'elle contraste avec la réaction que ce même hydrogène exerce à froid sur l'acide sulfurique pur. *A fortiori*, l'acide azotique étendu d'eau demeure-t-il inattaqué. Cette inactivité cesse d'ailleurs à une température plus élevée, ainsi que le fait est connu depuis longtemps.

» Quant à la production de l'oxygène, aux dépens de l'acide azotique pur, on voit qu'elle a lieu à 100°, mais qu'elle ne se manifeste pas à froid dans l'obscurité. A froid, elle peut avoir lieu, mais seulement sous l'influence de la lumière : j'exposerai prochainement mes observations sur ce point.

» Quoi qu'il en soit, il existe un contraste frappant entre l'inactivité de l'hydrogène libre, soit à froid, soit à 100°, à l'égard de l'acide azotique pur ou dilué, et la réduction de cet acide par le zinc et les métaux, qui le ramènent à l'état de protoxyde d'azote, et même d'ammoniaque, formée aux dépens de l'hydrogène de l'eau. J'ai signalé le même contraste entre les réactions de l'acide sulfureux sur l'hydrogène libre, qu'il n'attaque pas à basse température, et ses réactions sur les métaux en présence de l'eau, lesquelles peuvent soit en séparer le soufre libre, soit le changer en hydrogène sulfuré; toutes réactions attribuées autrefois à l'hydrogène naissant, et qui sont dues en réalité à l'existence de réactions auxiliaires, fournissant une énergie, un dégagement de chaleur complémentaires et déterminants (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIV, p. 290). »

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium.* Note de M. **Henri Moissan**.

« *Préparation.* — Le calcium pur et cristallisé, préparé par le procédé que nous avons indiqué dans une Note précédente [1], est disposé dans une nacelle de nickel placée dans un tube de verre que traverse un courant d'hydrogène pur et sec. L'hydrogène est purifié par son passage dans deux tubes de porcelaine portés au rouge et remplis l'un de cuivre et l'autre

---

[1] H. Moissan, *Préparation du calcium cristallisé* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1753; 20 juin 1898).

de bore pur. Il est séché ensuite par de la potasse fondue et de l'acide phosphorique calciné auparavant dans un courant d'oxygène.

» A la température ordinaire, le calcium ne réagit pas sur l'hydrogène. Lorsque le tube qui contient la nacelle de nickel a été balayé par un rapide courant d'hydrogène, on scelle l'extrémité de ce tube et l'on maintient l'hydrogène sous une pression de 30^{cm} à 40^{cm} d'eau. On élève ensuite lentement la température de la nacelle qui renferme le calcium et lorsque ce dernier atteint le rouge sombre, on le voit prendre feu dans l'atmosphère d'hydrogène. Le gaz est absorbé avec rapidité et l'on obtient, à la place du métal, une substance blanche qui est l'hydrure de calcium.

» Si l'on agit sur un gramme ou deux de calcium, cette expérience peut se faire dans un tube de verre, seulement le grand dégagement de chaleur, produit par cette combinaison, permet au métal alcalino-terreux de réduire le verre qui, sur quelques points, se colore en noir par suite de la mise en liberté d'une très petite quantité de silicium. Lorsque la réaction se produit dans des nacelles en nickel, comme nous l'avons indiqué plus haut, il est bon de ne pas opérer sur plus de cinq à six grammes à la fois, sans quoi la température s'élève trop et l'on trouve le plus souvent au contact de la nacelle métallique un alliage cristallisé de nickel et de calcium. Lorsque l'on veut obtenir un rendement plus élevé de cet hydrure, on peut disposer dans un tube de nickel une suite de nacelles contenant du calcium dans lesquelles la réaction se fait successivement. Le tube métallique est alors disposé sur une grille à analyse de huit becs, et en employant trois nacelles, on peut opérer sur une quinzaine de grammes de calcium.

» Si l'hydrogène renferme de l'azote, on constate que l'hydrure prend une teinte d'un jaune gris et qu'il fournit de l'ammoniaque par sa décomposition par l'eau.

» *Propriétés.* — L'hydrure de calcium est une matière blanche, fondue, à cassure cristalline. Examiné au microscope, il se présente en lamelles minces, transparentes dont certaines parties sont recouvertes de très petits cristaux. Jusqu'à 600° dans le vide, il ne se dissocie pas sensiblement. Sa densité prise dans l'essence de térébenthine est 1,7.

» On a maintenu, dans l'hydrogène, de l'hydrure de calcium jusqu'à la température de fusion du verre de Bohême : il n'y a pas eu d'absorption de gaz ni décomposition apparente de l'hydrure.

» Dans un courant de chlore, l'hydrure de calcium ne s'altère pas visiblement à froid ; mais aussitôt qu'on élève légèrement la température, et

bien avant le rouge sombre, il brûle avec une flamme peu éclairante en produisant d'abondantes fumées riches en acide chlorhydrique. Après la réaction, il reste une masse fondue présentant toutes les propriétés du chlorure de calcium et ne renfermant pas de sous-chlorure. Chauffé dans la vapeur de brome au rouge sombre, la réaction est plus vive, et l'hydrure se décompose avec une très belle incandescence. La réaction est identique dans la vapeur d'iode. Une vive incandescence se produit au rouge, en même temps qu'il se dégage de l'acide iodhydrique.

» Chauffé à l'air libre sur une lame de platine, l'hydrure de calcium ne change pas d'aspect, même au rouge vif. Si l'on élève la température au moyen du chalumeau à air comprimé, il brûle avec éclat en produisant une flamme d'hydrogène. Après l'expérience il reste de la chaux anhydre qui a été portée à une température assez élevée pour être fondue. Ce résidu traité par l'eau fournit de l'hydrate de chaux qui se délite et une poudre grise qui décompose encore l'eau avec dégagement d'hydrogène. Dans cette combustion vive de l'hydrure de calcium à l'air, il s'est formé une couche de chaux qui a fondu, grâce à la chaleur dégagée par la réaction et qui a recouvert une partie de l'hydrure, le préservant ainsi d'une oxydation complète.

» Projeté dans la flamme d'un brûleur Bunsen, l'hydrure en poudre, comme le calcium, donne de brillantes étincelles.

» Dans un courant d'oxygène pur l'hydrure de calcium s'enflamme au-dessous du rouge et continue à brûler avec un vif éclat. La chaleur dégagée est telle que l'on observe nettement la fusion de la chaux produite. Examinée au microscope, cette chaux est recouverte de petits cristaux. Nous avons indiqué déjà, à propos de nos expériences faites au four électrique, avec quelle facilité la chaux cristallise à très haute température.

» L'hydrure de calcium en fragments ou réduit en poudre, chauffé dans la vapeur de soufre au rouge sombre, ne produit qu'une petite quantité de sulfure; la décomposition n'est pas complète. Mais si l'on chauffe un fragment de l'hydrure au moyen du chalumeau à gaz, la réaction se produit avec vivacité et il se fait une belle incandescence. Il se dégage en même temps de l'hydrogène sulfuré en abondance.

» A la température de fusion du verre, l'hydrure de calcium ne réagit pas sur la vapeur du sélénium.

» Chauffé dans une cloche courbe de verre remplie de gaz azote, l'hydrure de calcium n'a pas changé d'aspect. L'expérience a duré deux heures. Après refroidissement, le volume du gaz n'avait pas varié, et un

papier de tournesol sensible n'a pas indiqué l'existence d'une quantité appréciable d'ammoniaque. A la température du rouge sombre, l'azote est donc sans action sur cet hydrure.

» Au contraire, l'hydrure de calcium est décomposé par la vapeur de phosphore vers 500°. Il se dégage de l'hydrogène et il reste une substance de couleur marron foncé, qui réagit sur l'eau froide avec production d'hydrogène phosphoré.

» A la température de 700°, le bore est sans action sur l'hydrure de calcium.

» Lorsque l'on chauffe entre 700° et 800° de l'hydrure de calcium au milieu d'une brasque de carbone en poudre, calciné au préalable, l'hydrure est en partie décomposé, et il se forme du carbure de calcium qui dégage de l'acétylène au contact de l'eau.

» Dans les mêmes conditions, le silicium et le bore n'ont rien donné.

» Le fluorure de potassium fondu, puis pulvérisé, a été additionné d'hydrure de calcium également en poudre. Ce mélange, chauffé dans un tube à essai, n'a donné lieu à aucune réaction jusqu'à 500°. A cette température, l'hydrure réagit, il se dégage de l'hydrogène et des vapeurs de potassium. Le fluorure de sodium produit la même réaction.

» Le fluorure d'argent, broyé à froid avec cet hydrure, devient incandescent; une déflagration se produit avec projection d'un mélange pulvérulent de fluorure de calcium et d'argent métallique. Les fluorures de plomb et de zinc sont réduits au-dessous de 400°, avec incandescence.

» Le chlorure de sodium, réduit en poudre et additionné d'hydrure de calcium, fournit, au rouge, une décomposition régulière avec mise en liberté de vapeurs de sodium, qui viennent se condenser, en un miroir métallique, sur la partie froide de l'appareil.

» L'iodure de potassium en fusion n'est pas attaqué par l'hydrure, tandis que l'iodure d'argent à chaud réagit avec un grand dégagement de chaleur.

» Les oxydants, tels que le chlorate ou le bichromate de potassium en fusion, ou le permanganate de potassium en poudre, sont réduits avec incandescence. Les chlorates, bromates et iodates forment, avec cet hydrure, de véritables explosifs. Avec le perchlorate de potassium, l'explosion se produit à froid par simple mélange au mortier d'agate. Si l'on chauffe quelques milligrammes d'hydrure avec un excès de perchlorate de potassium, l'explosion est assez violente pour briser le tube en menus fragments.

» L'hydrogène sulfuré ne réagit pas au-dessous du rouge et, à température plus élevée, il se forme du sulfure de calcium et de l'hydrogène.

» Si l'on chauffe de l'hydrure de calcium pulvérulent dans une atmosphère de bioxyde d'azote, il se produit avant le rouge sombre une vive incandescence et il se dégage de l'ammoniaque en abondance.

» L'acide carbonique est réduit au rouge par l'hydrure de calcium : vive incandescence, formation de charbon et de carbure de calcium.

» L'acide sulfurique concentré est réduit à chaud par l'hydrure de calcium. Avec l'acide azotique fumant l'attaque est à peu près nulle. Au contraire, avec les mêmes acides étendus d'eau, l'attaque est très vive; il se produit un sel de calcium et il se dégage de l'hydrogène. La solution d'acide chlorhydrique concentrée ou diluée attaque de suite l'hydrure de calcium. Cette réaction est comparable à celle que fournit l'hydrure de cuivre.

» L'alcool éthylique anhydre l'attaque lentement, tandis que la benzine et l'essence de térébenthine, bien privées d'eau, ne donnent, à froid, aucune réaction. Les chlorures et iodures alcooliques sont sans action à la température ordinaire. La vapeur de tétrachlorure de carbone est décomposée par cet hydrure, avec incandescence, vers 400°, en produisant un dépôt de charbon et en dégageant de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique.

» La réaction la plus curieuse de ce nouveau composé est son action sur l'eau froide. Aussitôt que l'hydrure de calcium se trouve en présence de ce liquide, ce dernier est décomposé avec violence, et l'hydrogène de l'eau, ainsi que celui de l'hydrure, se dégagent de suite, pendant qu'il se fait de l'oxyde de calcium hydraté :

$$CaH^2 + 2H^2O = Ca(OH)^2 + H^6.$$

» *Analyse.* — Pour établir la composition de l'hydrure de calcium, nous avons fait l'expérience suivante. Un poids donné de calcium pur et cristallisé est placé dans un petit tube de verre taré plein d'hydrogène. On prend exactement le poids du métal, puis on le transforme en hydrure de calcium.

Poids du calcium	gr 0,3595
Poids de l'hydrure	0,3760
Hydrogène absorbé	0,0165

» Ce qui correspond à la composition centésimale suivante :

		Théorie pour CaH².
Calcium	95,61	95,23
Hydrogène	4,39	4,76

» Les $0^{gr},376$ d'hydrure de calcium ont été introduits dans une éprouvette à gaz de grande dimension remplie de mercure. On a fait passer dans le haut de l'éprouvette quelques centimètres cubes d'eau qui ont de suite décomposé l'hydrure en donnant un volume d'hydrogène de 437^{cc} ($H = 766^{mm}$, $T = +20°$). La pureté de cet hydrogène a été établie par une analyse eudiométrique.

» Ce volume ramené à 0° et à 760^{mm} est de $401^{cc},00$.

» Théoriquement, si l'on donne à l'hydrure de calcium la formule CaH^2, il aurait dû fournir un volume de $399^{cc},80$.

» Deux autres analyses, faites dans les mêmes conditions, nous ont donné les chiffres suivants :

	1.	2.
Calcium	95,80	95,38
Hydrogène	4,32	4,60

» *Conclusions.* — En résumé, on obtient par union directe du calcium et de l'hydrogène un hydrure transparent, cristallin, de formule CaH^2. Cet hydrure est stable à haute température; c'est un réducteur énergique. Par la décomposition violente qu'il produit au contact de l'eau froide, il est donc semblable au carbure de calcium défini et cristallisé que nous avons préparé au four électrique. Dans cette combinaison, l'hydrogène est comparable aux métalloïdes (carbone ou phosphore) et non pas aux métaux. L'aspect même de cet hydrure l'éloigne complètement des hydrures de MM. Troost et Hautefeuille ([1]), ou du palladium hydrogéné de Graham. En réalité, il y a deux séries d'hydrures, les uns dans lesquels l'hydrogène semble être en solution dans les métaux, et les autres se formant à température plus ou moins élevée et présentant tous les caractères de combinaisons chimiques et déterminées. »

ÉCONOMIE RURALE. — *L'arbre à cidre dans la prairie à faucher. Applications sur 60 hectares;* par M. **Ad. Chatin.**

« Les plantations d'arbres à cidre, Pommiers et Poiriers, Pommiers surtout, dans les prairies, sont chose commune. Elles forment les vergers et *cours* qui, en Normandie et Bretagne, etc., donnent pâture et abris aux animaux des métairies du voisinage.

» On trouve assez souvent encore, en bordures ou dispersés dans les

---

([1]) Troost et Hautefeuille, *Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux* (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. II, p. 273; 1874).

pâtures, des arbres à cidre; mais ces arbres ne forment des plantations de quelque importance que dans les champs ou cultures proprement dites, où ils profitent, il est vrai, des labours et engrais, mais où trop souvent ils périssent, en partie, par la maladresse ou même le mauvais vouloir des laboureurs qu'ils gênent dans leur travail, les racines étant soulevées par les socs et les troncs étant écorcés par les cornes de la charrue.

» On évite de tels dommages, en même temps qu'on simplifie les opérations et frais de culture, en transformant les champs en prés et faisant dans ceux-ci des plantations d'arbres à cidre, qui bénéficieront des engrais (fumiers, phosphates, nitrates, scories, etc.) donnés à la prairie, ne réclamant d'ailleurs, et seulement dans les dix premières années, qu'un petit labour à la main.

» J'ai étendu successivement à 60 hectares, depuis environ trente ans, cette association de l'arbre à cidre aux prairies à faucher, groupement dans lequel chacun des associés entre pour une part importante dans le revenu de la terre, le pré d'une façon régulière et à peu près constante, l'arbre en suivant une progression qui ne s'arrêtera pas durant plus d'un demi-siècle.

» A compter seulement pour mémoire dans les dix premières années, le produit de l'arbre à cidre est, en moyenne, de 1 *razière* (50 litres) à 20 ans, de 2 razières à 30 ans, de 4 à 8 razières à 50 ans.

» Il importe de fixer la distance entre les arbres. Trop pressés, ils causent l'étiolement du foin de la prairie, qui sera trop aqueux et de dessiccation lente; rendent le fauchage ordinaire difficile, et impossible l'emploi si avantageux, si nécessaire même dans une grande exploitation, des machines : faucheuses, faneuses et rateaux à cheval. Trop distants, ils n'auront pas, dans l'association, leur légitime part d'importance.

» Après quelques essais à 10^m d'intervalle, soit à 100 pieds d'arbre par hectare, et à 20^m, ne donnant plus que 25 arbres par hectare, j'ai adopté la distance de 15^m tant sur les lignes qu'entre les lignes; ce qui donne 40 arbres à l'hectare, soit 2400 arbres sur les 60 hectares.

» Avec cette distance, les outils à cheval (faucheuse, etc.) font un bon et facile travail; quant à la prairie, bien ensoleillée, elle produit un excellent fourrage et profite même très visiblement, dans les années de grande sécheresse, de l'ombre projetée par l'arbre autour de lui.

» Me conformant un peu trop pour ma région (canton de Rambouillet) à la coutume normande, je n'ai admis dans mes plantations qu'une minime proportion de Poiriers (au plus 3 pour 100) par rapport aux

Pommiers; et cependant le Poirier (qu'on peut planter en terres trop fraîches pour le Pommier) est de production plus hâtive en même temps que plus prolongée ([1]), plus grande, plus régulière.

» Inutile de dire que j'ai toujours recherché, pour mes plantations, les meilleures variétés, que j'obtiens moi-même par la greffe, depuis le jour où, faisant des achats dans une grande pépinière de l'Ouest, j'entendis le chef de la maison dire derrière moi, à un ami qui m'accompagnait : « Oh, » M. C. tient aux arbres greffés.... Quand dans mes pépinières un arbre » de semis a de larges feuilles et pas d'épines, on ne le greffe pas.... » L'acheteur a même chance d'avoir une belle variété nouvelle! »

» Je signale, en passant, le *Cocriau,* bonne et belle pomme, donnant un cidre parfumé et alcoolique. Le fruit, moyen ou même gros, est roux, déprimé, peu juteux, mais très sucré, cassant; il se conserve, et est mangé en mars comme la Reinette grise. L'arbre est vigoureux, forme parasol, est de grande fertilité et longévité. Cultivé de tout temps sur la commune des Essarts-le-Roi, où il est très répandu, il paraît manquer hors des cantons de Rambouillet et Chevreuse ([2]).

» Voici, résumées, les pratiques auxquelles je me suis arrêté, après expérience, dans mes plantations :

» Trous de $1^{m},40$ de côté sur $0^{m},70$ de profondeur.

» Étaler sur le fond du trou (surtout pour aérer) une forte botte d'ajoncs ou de genêts, rognures de haies, roseaux, paille, etc. ;

» Rabattre, par un bon coup de bêche, le pourtour du trou sur un fond dont le centre sera relevé de $0^{m},35$;

» Placer l'arbre (greffé au nord) sur le centre relevé du trou ; bien étaler les racines et les recouvrir de $0^{m},10$ à $0^{m},15$ de bonne terre fine, provenant du dessous du trou ;

» Étaler dans tout le trou une botte d'ajoncs, ou de roseaux, etc. ;

» Achever de remplir le trou, en finissant par la mauvaise terre venant de son fond ;

» Disposer sur le pied de l'arbre une forte botte d'ajoncs, etc. ;

» Mettre un tuteur, si le sujet manque de force ;

» L'entourer d'épines fixées au sol par leur base ;

» Former la tête de l'arbre sur deux branches seulement, à chacune desquelles on ne laissera que deux branches latérales ou externes ; à la seconde année, l'arbre est formé.

» A la récolte, cueillir à la main ou secouer les branches, ne jamais gauler.

» Chauler le tronc tous les deux ou trois ans.

» Recouvrir les plaies de goudron de *bois*, non de houille. »

([1]) Les Poiriers de cent ans ne sont pas rares ici.

([2]) J'enverrai des greffons de Cocriau à qui en demandera.

Notice sur la vie et les travaux de Paul Serret ; par M. **Darboux.**

« M. *Paul Serret,* dont M. le Secrétaire perpétuel annonçait le décès à la dernière séance, était depuis 1890 le lauréat du prix Gegner. Cette courte Notice, destinée à rappeler ses titres et ses travaux, montrera, nous en sommes convaincu, combien il était digne de l'appui que l'Académie n'a cessé d'accorder à ses dernières années.

» Né à Aubenas le 16 octobre 1827, Paul Serret fut reçu, en 1849, à l'École Normale, dans la Section des Sciences, et, dès la première année de son séjour à l'École, il montra pour les Mathématiques des aptitudes qui le firent classer le premier à l'examen de fin d'année en Sorbonne. Malheureusement, le goût si vif que Paul Serret montrait pour l'étude de la Géométrie ne s'étendait pas aux autres Sciences. Reçu avec une note tout juste suffisante à l'examen de Chimie de première année, Paul Serret se voyait refusé à l'examen de Physique au mois de juillet de la seconde année, et il devait quitter l'École avec le seul diplôme de licencié ès Sciences mathématiques. Un règlement, qui a été adouci depuis, lui fermait ainsi la carrière de l'enseignement officiel ; il faut le regretter à tous les points de vue. Paul Serret, pourvu d'une chaire dans un de nos grands lycées ou dans une de nos Facultés, aurait pu consacrer plus de temps à une Science qui lui était chère. L'œuvre considérable qu'il nous laisse nous fait regretter qu'il n'ait pas eu tous les loisirs nécessaires pour étendre ses connaissances et développer tant d'idées heureuses dont on trouve le germe dans ses écrits.

» A sa sortie de l'École, Paul Serret entra dans l'enseignement libre de Paris et ne tarda pas à s'y faire une place des plus honorables à une époque où cet enseignement était des plus florissants et pouvait faire appel au concours d'hommes de grande valeur. Quatre ans après, en 1855, nous le voyons publier un petit Ouvrage, *Des méthodes en Géométrie,* qui indique de profondes études, suppose de nombreuses recherches historiques et est accueilli avec beaucoup de succès. Ce Volume, par quelques côtés, rappelle l'Ouvrage analogue que Lamé publia pendant son séjour à l'École des Mines. Il est divisé en deux Parties : la première traite des méthodes relatives à la Géométrie des figures finies ; la seconde, des méthodes relatives à la Géométrie infinitésimale ; il est aujourd'hui très rare, et toujours il est consulté avec grand intérêt.

» En 1859, Paul Serret devint docteur ès Sciences avec deux thèses, qui ont formé l'Ouvrage publié, en 1860, sous ce titre : *Théorie nouvelle géométrique et mécanique des lignes à double courbure*. Parmi les nombreuses notions nouvelles que l'on y rencontre, je me bornerai à signaler celle de l'indicatrice sphérique d'une courbe gauche.

» Mais l'œuvre favorite de Paul Serret a été celle qu'il a publiée en 1869 chez Gauthier-Villars, sous le titre suivant :

» Géométrie de direction. — *Application des coordonnées polyédriques; propriétés de dix points de l'ellipsoïde, de neuf points d'une courbe gauche du quatrième ordre, de huit points d'une cubique gauche.*

» Il y fait connaître un principe très ingénieux et très fécond, dont il développe une foule d'applications, et dont il n'a cessé de poursuivre les conséquences jusqu'à la fin de sa vie.

» Je craindrais de prolonger cette Notice. Je ne sais si elle a réussi à montrer et à faire revivre en M. Paul Serret le savant si bien doué, si passionné pour les recherches, qui a su réserver à la Science le meilleur de son temps et de son courage, au milieu de toutes les difficultés de la vie. Tout ce qu'il a produit est extrêmement original et délicat, et s'il m'est permis d'emprunter une image à l'un de nos grands poètes, je dirai que son verre n'était pas grand, mais qu'il fut du moins élégant et finement ciselé. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. *Virchow*, élu Associé étranger.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 41,

M. Leyden obtient.	32 suffrages,
M. Zambaco.	5 »

Il y a 4 bulletins blancs.

M. **Leyden**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un volume de M. *Piñerua Alvarez*, imprimé en espagnol, et intitulé : « Principes de Chimie minérale et organique » ;

2° La 2e édition de l'Ouvrage de M. *Aristide Dumont* : « Le canal d'irrigation du Rhône, et les eaux de Nîmes, de Paris et de Londres ». (Présenté par M. Faye.)

La **Société de Géographie d'Alger** appelle l'attention de l'Académie sur la question de la décimalisation du temps et des angles.

(Renvoi à la Commission nommée.)

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Giacobini et de la comète Coddington, faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux;* par M. **L. Picart**, présentées par M. Lœwy.

Comète Giacobini (18 juin 1898).

Dates 1898.	Étoiles.	Temps sidéral de Bordeaux.	Δα comète.	Δ℘ comète.	Observateur.
		h m s	m s	′ ″	
Juin 19......	1	17.35.21,07	+3. 9,05	— 1. 1,20	L. Picart
20......	2	17.24.18,36	—2.15,95	+ 4.44,34	L. Picart
23......	3	17. 2.32,69	+1.53,34	+ 5.17,30	L. Picart

Positions moyennes des étoiles de comparaison pour 1898,0.

Étoiles.	Catalogue et autorité.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Distance polaire moyenne.	Réduction au jour.
		h m s	s	° ′ ″	″
1....	Argelander Œltzen, 16167	20.22.59,19	+3,97	111.27.54,5	—11,53
2....	Radcliffe III, 5474	20.17.34,03	+4,02	111.39.55,2	—11,17
3....	Radcliffe III, 5244	19.33.51,39	+4,27	112.17.42,6	— 7,16

Positions apparentes de la comète Giacobini.

Dates 1898.	Temps moyen de Bordeaux.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Distance polaire apparente.	Log. fact. parallaxe.
	h m s	h m s		° ′ ″	
Juin 19.......	11.42.29,46	20.26.12,21	$-\bar{1}$,488	111.26.41,8	—0,876
20.......	11.27.32,65	20.15.22,10	$-\bar{1}$,489	111.44.28,4	—0,878
23.......	10.54. 2,80	19.35.49,00	$-\bar{1}$,451	112.22.52,8	—0,886

Comète Coddington (11 juin 1898).

Dates 1898.	Étoiles.	Temps sidéral de Bordeaux.	Δα comète.	ΔP comète.	Observateur.
		h m s	m s	′ ″	
Juin 18........	1	15.17.53,12	—1. 0,86	— 4.12,30	Picart
19........	2	15.38.45,21	+1.35,54	+ 3.19,41	Picart
20........	3	15.35. 8,06	—1.45,18	— 1.30,98	Picart
21.... ...	4	15.45. 4,84	—2.26,68	+ 5.26,26	Picart
23........	5	15.58.47,84	—1. 7,59	+ 0.49,03	Picart

Positions moyennes des étoiles de comparaison pour 1898,0.

Étoiles.	Catalogue et autorité.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Distance polaire moyenne.	Réduction au jour.
		h m s	s	° ′ ″	″
1......	Zones de Cordoba, H.XVI, 119	16. 2.53,63	+4,28	119.29.20,3	+14,76
2......	Cordoba, Cat. général, 21732	15.56.40,75	+4,26	119.58.42,6	+15,46
3......	Cordoba, Cat. général, 21727	15.56.28,99	+4,29	120.39.24,6	+15,50
4......	Cordoba, Cat. général, 21669	15.53.35,08	+4,29	121. 8.13,6	+16,02
5......	Cordoba, Cat. général, 21473	15.45. 5,87	+4,28	122.22.39,2	+17,03

Positions apparentes de la comète Coddington.

Dates 1898.	Temps moyen de Bordeaux.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Distance polaire apparente.	Log. fact. parallaxe.
	h m s	h m s		° ′ ″	
Juin 18.....	9.29.19,95	16. 1.57,05	$-\bar{2}$,966	119.25.22,8	—0,930
19.....	9.46.12,70	15.58.20,55	$-\bar{2}$,598	120. 2.17,5	—0,932
20.....	9.38.40,23	15.54.48,10	$-\bar{2}$,631	120.38. 9,1	—0,933
21.....	9.44.39,47	15.51.12,69	$-\bar{2}$,454	121.13.55,9	—0,935
23.....	9.50.28,39	15.44. 2,56	$+\bar{2}$,490	122.23.45,3	—0,937

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Vitesse de propagation des discontinuités dans les milieux en repos.* Note de M. **Paul Vieille**, présentée par M. Sarrau.

« La notion de discontinuité introduite par Hugoniot dans l'étude des phénomènes de propagation, comme une conséquence nécessaire de la vitesse variable des ondes élémentaires inégalement condensées, paraît jouer un rôle fondamental dans tous les phénomènes explosifs; elle explique, ainsi que je l'ai montré dans une précédente Communication, les vitesses considérables avec lesquelles les condensations intenses se propagent dans les milieux en repos et rend compte des complications spéciales que l'étude de ces vitesses présente au point de vue expérimental.

» I. Une première difficulté résulte de ce que la compression initiale, si brusque qu'on la suppose, n'est jamais instantanée. Il existe donc toujours une période plus ou moins longue, pendant laquelle le front de l'onde se raccorde avec le milieu en repos et se propage dès lors avec la vitesse normale du son. Ce n'est que lorsque les condensations plus intenses et plus rapides produites ultérieurement ont rattrapé le front de l'onde qu'on voit apparaître les vitesses de propagation normales de la discontinuité.

» On trouve cette perturbation plus ou moins accentuée dans toutes les conditions d'expérience, aussi bien dans les phénomènes de propagation dans les milieux inertes que dans ceux qui se produisent dans les mélanges détonants. On peut atténuer ou éliminer cette cause d'erreur en donnant, d'une part, toute la brusquerie possible au phénomène excitateur de compression et, d'autre part, en éliminant dans la mesure des vitesses la période de parcours initiale antérieure à la production de la discontinuité.

» J'ai pu accroître, dans une large mesure, la brusquerie de la décomposition du fulminate de mercure utilisé comme agent de compression dans mes premiers essais, en enfermant la charge dans de petits cylindres formés de papier enroulé et collé, fermés par des tampons de bois solidement sertis par une ligature métallique, à travers lesquels passaient les conducteurs de mise de feu électrique. Le cylindre occupe sensiblement toute la section du tube; il est pulvérisé par l'explosion, et les longs feux souvent appréciables observés dans mes premiers essais se trouvent supprimés.

» En même temps, pour les mêmes charges et les mêmes conditions

d'expérience, les vitesses de propagation se sont accrues dans de grandes proportions. C'est ainsi qu'une charge minime de $0^{gr},63$ de fulminate permet d'obtenir des vitesses de propagation atteignant, sur le parcours de $1^{m},13$, les valeurs de 1100^{m} dans l'air, de 800^{m} dans l'acide carbonique et de 2000^{m} dans l'hydrogène.

» Ce mode d'excitation par un explosif n'a d'ailleurs rien d'essentiel à la production du phénomène et il est facile de l'obtenir par des dispositifs purement mécaniques. J'ai employé notamment, comme source de compression *non explosive,* des ampoules sphériques en verre soufflé, d'un diamètre voisin de celui du tube servant à la propagation; la rupture était produite par la compression d'un gaz de même nature que celui dans lequel on se proposait de mesurer la vitesse de propagation.

» Ces ampoules se rompent sous des pressions de 50 à 100 atmosphères, en se pulvérisant en poussière impalpable, et, en raison de leur diamètre presque égal à celui du tube, elles permettent d'obtenir à courte distance une propagation par tranches parallèles. Ce mode d'excitation, bien que très inférieur à celui des explosifs, m'a déjà permis d'observer des vitesses dans l'air atteignant 480^{m} sur un parcours de 1^{m} environ, c'est-à-dire supérieures de 150^{m} à la vitesse normale du son.

» II. Une deuxième difficulté que présente l'étude des vitesses de propagation d'une discontinuité tient à la modification rapide que subit, dans *les milieux inertes,* la valeur de la différence finie des dilatations sur le front de l'onde, au fur et à mesure qu'elle se propage. Si l'on remarque en effet que le front de l'onde peut se propager avec des vitesses trois ou quatre fois supérieures à celles du son, tandis que la queue de l'onde formée des faibles condensations initiales laissées en arrière se propage avec la vitesse du son, on voit que l'onde, dans son ensemble, subira une sorte d'étirement ou de dilatation *a retro* et que la condensation du front s'atténuera avec une extrême rapidité, en s'étalant vers l'arrière.

» Dès lors, la vitesse de propagation du front sera constamment variable et s'atténuera rapidement. On est, par suite, conduit à suivre la variation progressive des vitesses en mesurant les valeurs moyennes sur des parcours régulièrement croissants de façon à reconstituer la loi de décroissance des vitesses.

» Les tracés recueillis aux diverses distances mettent pleinement en évidence le rôle que la discontinuité joue en raison de sa grande vitesse dans l'étalement et la répartition des pressions dans le tube. Du côté de l'excitation, la pression est tellement brusque qu'elle se réduit à une percussion,

même sur des pistons très légers, de telle sorte que la loi du mouvement du piston mobile inscripteur ne fournit, dès les premiers instants, que des pressions décroissant avec une extrême rapidité jusqu'à devenir nulles et négatives. A grande distance, au contraire, la condensation atténuée se présente bien encore comme une percussion, mais le piston inscripteur effectue toute sa course sous une pression à peu près constante, dont la durée correspond à un étalement de la pression du front sur plusieurs mètres.

» La discontinuité apparaît donc, non seulement comme l'agent de propagation d'une condensation à grande vitesse, mais comme le mode le plus actif d'uniformisation des pressions dans le milieu perturbé. Elle explique enfin la naissance et la propagation de l'onde explosive dans les milieux détonants en raison des températures surélevées qu'elle met en jeu, dans une compression qui n'est plus régie par la loi adiabatique ordinaire; cette loi cesse en effet d'être applicable si la vitesse de la tranche ne varie pas d'une façon continue. »

ÉLECTRICITÉ. — *Une enveloppe métallique ne se laisse pas traverser par les oscillations hertziennes.* Note de M. **Édouard Branly** (1).

« Le rôle des enveloppes métalliques varie avec la nature du phénomène électrique.

» L'expérience du conducteur creux de Faraday démontre qu'une influence électrostatique, si forte qu'elle soit, ne s'exerce pas sur un électroscope enfermé dans une cage de métal. Au contraire, dans les mêmes conditions, l'induction galvanique traverse une enveloppe métallique. On le constate aisément avec un radioconducteur agissant comme révélateur de courants induits.

» Dans une caisse parallélépipédique de bois soigneusement recouverte de clinquant, on introduit un circuit induit comprenant une spirale plate, un tube à limaille et un galvanomètre Deprez-d'Arsonval. Une petite ouverture grillagée pratiquée dans la caisse laisse passer un rayon lumineux pour la lecture de la déviation sur une règle. A l'extérieur est disposé un circuit inducteur comprenant une pile de quatre accumulateurs, un godet à interruption et une spirale inductrice plate appliquée contre la même paroi que la spirale induite, mais en dehors. Les deux spirales sont ainsi exactement en regard et ne sont séparées que par la paroi de la caisse. Si l'on ferme une première fois le circuit inducteur, l'induit de fermeture ne traverse pas la limaille; je

(1) Les expériences ont été faites en collaboration avec M. le Dr Gustave Le Bon.

l'avais signalé autrefois (*Comptes rendus*, 24 novembre 1890). A l'ouverture qui suit, on a une déviation déjà importante; une deuxième fermeture détermine une déviation plus forte; elle est encore plus forte à la deuxième ouverture, puis les déviations sont égales pour les fermetures et ouvertures suivantes. Plusieurs fermetures consécutives ne produisent rien d'appréciable; une seule ouverture établit la conductibilité.

» Mêmes résultats avec huit accumulateurs au lieu de quatre dans le circuit inducteur. Mêmes résultats avec un radioconducteur solide. Si les interruptions se succèdent rapidement, par exemple avec un diapason entretenu électriquement, le cadre du galvanomètre reste au o, mais son tremblement accuse le passage des courants.

» Les métaux sont-ils transparents, au moins à un faible degré, pour les oscillations hertziennes? Pour s'en assurer, il ne suffit pas d'interposer entre un radiateur et un récepteur une plaque métallique, même très large, car, si le récepteur est sensible, il est vivement impressionné. Dans mes expériences de 1891, j'avais trouvé (*Bulletin de la Société française de Physique*, avril 1891) que la conductibilité d'un tube à limaille ne se produisait plus si le tube était enfermé avec son circuit dans une enceinte métallique bien close. Mais, en opérant avec des tubes extrêmement sensibles et une forte radiation, j'avais été conduit à ajouter, dans un travail plus étendu (*Lumière électrique*, juin 1891), qu'une double enveloppe métallique était souvent nécessaire. Dans son remarquable Mémoire « sur les radiations hertziennes », M. le professeur Bose avait reconnu de son côté, en 1895, qu'une double enveloppe métallique n'était même pas toujours suffisante. J'ai réussi récemment à démontrer que *les oscillations hertziennes sont complètement arrêtées, même par une enveloppe métallique très mince*, si elle est hermétiquement close.

» Une boîte en bois (dimensions : 38^{cm}, 42^{cm}, 53^{cm}) a été tapissée intérieurement d'étain en feuilles très minces (épaisseur inférieure à $\frac{1}{100}$ de millimètre, un peu moindre que 8^{μ}); ces feuilles présentaient çà et là de très petits trous visibles par transparence. Dans la boîte prirent place un élément de pile dont le circuit comprenait un tube à limaille et un galvanomètre Deprez-d'Arsonval. Un index solidaire du cadre fermait au moment de la déviation le circuit d'une sonnerie, dont le fonctionnement prévenait de la conductibilité du radioconducteur. La boîte était fermée par une porte recouverte intérieurement d'étain; elle était bien ajustée sur les bords de la boîte et maintenue rigoureusement appliquée par des écrous. Le tube à limaille employé était assez sensible pour devenir conducteur à une distance de 80^{m} à l'air libre (sans communication avec le sol et sans tige verticale) par les décharges d'un radiateur de Righi dans l'huile, actionné par une bobine d'induction à interrupteur rapide et de 15^{cm} d'étincelle. La boîte étant fermée et le même radiateur fonctionnant à quelques centimètres des parois, la sonnerie restait silencieuse, même avec des décharges longtemps prolongées. Elle se faisait entendre à la moindre décharge si l'on desserrait un peu les fermetures métalliques de la porte. Un certain jour, une fissure

linéaire très fine s'étant produite dans la feuille d'étain intérieure par le jeu du bois de la caisse, la sonnerie se fit entendre à toute étincelle et sans retard; l'accident réparé, la sonnerie ne parla plus.

» Le radiateur, la bobine et les huit accumulateurs furent à leur tour enfermés dans une boîte métallique et il n'y eut aucune action sur un tube à limaille placé au dehors et à proximité avec sa pile et son galvanomètre.

» Il était naturel de rechercher si une enveloppe en toile métallique préserve des oscillations hertziennes aussi bien que de l'influence électrostatique. Le radiateur des expériences précédentes étant très voisin de l'enveloppe, la protection était complète lorsque la face de la boîte exposée au radiateur était couverte avec une toile sur laquelle on comptait 200 mailles par 27^{mm} de longueur, les mailles offrant sur les autres faces des ouvertures de 1^{mmq}.

» Il résultait des essais préliminaires que le passage des oscillations hertziennes était infiniment plus facile à travers des fentes longues, même très fines, qu'à travers des ouvertures pratiquées dans une paroi de la caisse et que la longueur et la direction des fentes jouaient un rôle important. Malgré leur analogie avec certains faits déjà connus, quelques-unes des expériences sont intéressantes à décrire.

» Elles ont été faites avec une caisse métallique bien close et des feuilles d'étain successivement et très exactement ajustées dans la porte de la caisse. Pour simplifier, je désignerai par des lettres les diverses feuilles.

» A, 100 ouvertures rondes de $0^m,01$ de diamètre, équidistantes (surface totale des ouvertures, près de 80^{cq}); B, 20 ouvertures carrées de $0^m,02$ de côté (surface, 80^{cq}); C, 20 ouvertures carrées de $0^m,03$ de côté (surface, 180^{cq}); D, fente horizontale tracée avec le tranchant d'un rasoir, longue de $0^m,20$ et collée sur papier; D′, fente verticale identique; E, fente horizontale de $0^m 12$ de longueur et 1^{mm} de largeur; E′, fente verticale identique; F, fente horizontale de $0^m,16$ de longueur et 1^{mm} de largeur; F′, fente verticale identique; G, fente horizontale de $0^m,20$ de longueur et 1^{mm} de largeur (surface ouverte, 2^{cq}); G′, fente verticale identique; H, système de deux fentes horizontales ayant chacune $0^m,10$ de longueur et 1^{mm} de largeur, en prolongement, et séparées par un intervalle d'étain de $0^{mm},5$.

» Le radiateur était placé en regard de la feuille d'étain; l'axe du radiateur (ligne des trois étincelles) fut disposé horizontalement. Je cite les distances (en mètres) auxquelles la radiation a cessé d'agir.

Ouverture et fentes.............	A, $0^m,55$	B, $1^m,50$	C, $4^m,50$	G, 5^m

» Bien que la surface d'entrée totale fût beaucoup plus grande avec A, B ou C, le passage des ondes s'y faisait moins aisément que par la fente G.

Fentes horizontales et verticales..	E, $0^m,50$	F, 2^m	G, 5^m	H, 2^m
	E′, 3^m	F′, 16^m		

» La salle d'expériences n'était pas assez longue pour comparer G et G′. En cou-

pant le pont d'étain qui séparait les deux parties de H, on passe de 2^m à $5^m,50$, ce qui montre l'importance de la continuité de la longueur ouverte. On voit, en outre, qu'une fente verticale laisse notablement mieux passer l'onde qu'une fente horizontale. En dirigeant verticalement l'axe du radiateur, les fentes horizontales laissèrent à leur tour mieux passer l'onde que les fentes verticales.

» En comparant les fentes très étroites D et D', on eut 1^m pour D et 6^m pour D' (l'axe du radiateur étant horizontal); la fente verticale fine laissait donc encore mieux passer l'onde que la fente horizontale, mais une fente très fine laissait un passage moins facile qu'une fente de 1^{mm} de largeur.

» Enfin, la boîte métallique renfermant le radioconducteur a été retournée. De cette façon, le radiateur n'était plus en regard de la feuille d'étain, mais en regard de la face opposée de la cage. Le passage de l'onde à travers une fente de la feuille d'étain n'avait plus lieu pour une distance du radiateur aussi grande; mais il avait encore lieu aisément, alors même que la boîte était placée sur une fenêtre et que la feuille d'étain regardait l'espace libre, ce qui excluait toute réflexion.

» J'ajoute, en terminant, que l'usage d'une enveloppe métallique à fente est commode pour l'essai comparatif de la sensibilité des radioconducteurs. »

PHYSIQUE. — *Mécanisme de la décharge par les rayons X*. Note de M. G. Sagnac, présentée par M. Lippmann [1].

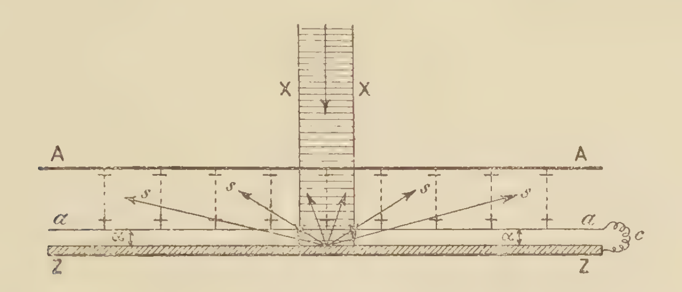
« J'ai montré (*Comptes rendus* du 3 janvier) que, si les rayons X frappent un métal électrisé, l'action de décharge liée à la nature du métal n'est pas localisée, comme on le pensait, sur la surface du conducteur : le métal transforme les rayons X en *rayons secondaires* S, moins pénétrants, qui exercent sur le gaz ambiant une action de même nature que celle des rayons X incidents. La décharge par les rayons X est ainsi la somme d'au moins deux effets dont le siège est dans le gaz soumis au champ électrique.

» I. Je vais montrer d'abord que l'*effet secondaire* dû aux rayons S issus du métal, *nécessaire* pour expliquer l'action propre du métal, y *suffit* complètement.

» Un condensateur plan est formé de deux feuilles d'aluminium (*fig.* 1). L'une AA est électrisée et reliée à la feuille d'or d'un électroscope, l'autre *aa* très mince ($\frac{1}{300}$ de millimètre d'épaisseur) est reliée au sol. Un faisceau de rayons X qui traverse normalement les deux armatures AA, puis *aa*, produit dans la lame d'air du condensateur un *effet primaire*, en général peu augmenté par l'action propre des armatures d'alu-

(1) Travail fait au laboratoire de M. Bouty, à la Sorbonne.

minium et qui se mesure assez bien par la vitesse de décharge de l'armature AA. Recevons les rayons X, transmis à travers *aa*, sur une lame ZZ de cuivre ou de zinc, par exemple, reliée au sol comme *aa*. La vitesse de décharge de AA augmente aussitôt; c'est l'*effet secondaire* dû aux rayons S de la lame ZZ; il augmente, comme l'action photographique des rayons S, quand on remplace le métal de ZZ par un autre qui absorbe davantage les rayons X. Quand la lame ZZ est graduellement rapprochée de *aa*, l'effet secondaire augmente progressivement et devient, par exemple, égal à l'effet primaire quand ZZ est au contact de la feuille *aa*. Enlevons alors cette



feuille *aa*, de manière que la surface du métal ZZ, maintenant *nue*, porte elle-même les charges électriques développées par l'influence de AA; l'effet secondaire n'augmente que d'environ $\frac{1}{10}$ de sa valeur, si ZZ est une lame de cuivre ou de zinc. La diminution de l'effet secondaire, quand on recouvre la lame métallique ZZ avec la feuille d'aluminium *aa*, est d'ailleurs plus ou moins grande suivant que les rayons S émis par le métal ZZ sont plus ou moins absorbables, et elle s'explique bien par l'absorption partielle des rayons S qui traversent la feuille *aa*. Rien n'autorise donc à penser qu'il y ait une partie notable de l'action du métal purement localisée à la surface du métal. *L'action du métal a son siège dans le gaz au même titre que l'action directe des rayons X*.

» II. On doit s'attendre à ce que l'effet des rayons S sur l'air augmente avec l'épaisseur d'air du condensateur (*Comptes rendus* du 3 janvier, t. CXXVI, note 5 de la p. 38). M. J. Perrin l'a vérifié lui-même (*Comptes rendus* du 17 janvier, t. CXXVI). Toutefois il reste à expliquer pourquoi cette augmentation est généralement lente (de $\frac{1}{10}$ seulement pour le zinc dans les expériences de M. J. Perrin, quand l'épaisseur du condensateur croît de 1^{mm} à 10^{mm}). M. J. Perrin a supposé que la couche d'air de 1^{mm} d'épaisseur qui est adjacente au zinc suffit pour enlever aux rayons S qui la traversent la plus grande partie de leur activité électrique. Cette interprétation est inexacte.

» Dans l'expérience de la *fig.* 1, si l'on éloigne la lame de zinc ZZ, à partir du contact avec *aa*, jusqu'à 1^{mm} de *aa*, on oblige les rayons S à traverser une couche d'air adjacente au zinc et épaisse de 1^{mm}; or l'effet

secondaire ne diminue alors que d'une fraction de sa valeur. L'absorption par l'air ne suffit donc pas à expliquer la lenteur d'accroissement de l'effet secondaire avec l'épaisseur du condensateur.

» Il faut encore tenir compte des circonstances suivantes :

» 1° Les rayons S se disséminent en tous sens à partir de la surface ZZ qui les émet, et la quantité de rayons S émis latéralement et mal utilisés est d'autant plus importante que l'armature AA est plus éloignée de *aa* par rapport à la largeur de la région rayonnante de ZZ.

» 2° Une partie de l'action propre du métal ZZ est due à ce que les rayons S tombant sur AA s'y transforment en rayons tertiaires T, et l'action électrique tertiaire que les rayons T exercent à leur tour est d'autant plus faible que la source ZZ des rayons S est plus éloignée de AA.

» 3° Enfin, sous influence des rayons X, le champ électrique cesse d'être uniforme dans toute l'épaisseur du condensateur et se localise principalement au voisinage des armatures; cela résulte d'expériences récentes de M. Child (¹). Or l'action de décharge des rayons S augmente avec la valeur du champ électrique.

» Les principales particularités de l'action propre du métal dans la décharge s'expliquent ainsi suffisamment par le mécanisme de l'*effet secondaire* dû aux rayons S.

» III. Le mécanisme général suivant de l'action des rayons X (effet primaire), ou des rayons S (effet secondaire), sur le gaz qu'ils traversent dans le champ électrique, me paraît résulter nécessairement des expériences de M. Child rapprochées des expériences antérieures de MM. Righi, Villari, J.-J. Thomson, J. Perrin sur les rayons X.

» A travers chaque surface de niveau Σ du champ électrique d'un condensateur plan, il passe un double flux d'électricité savoir : un flux positif formé de charges positives que les rayons X ont libérées dans les diverses couches d'air comprises entre Σ et l'armature positive *aa* et un flux négatif résultant de toutes les charges négatives issues de l'autre côté de Σ. Ces charges positives et négatives se déplacent avec des *vitesses finies*. Près de l'armature positive *aa*, par exemple, le flux négatif issu des différents éléments de volume de la couche d'air située au-dessus de Σ l'emporte sur le flux positif, issu des différents éléments de volume de la couche d'air *plus mince* située au-dessous de Σ; il y a donc en Σ de l'électricité négative libre en mouvement dont la densité cubique est constante une fois le régime per-

(¹) Child, *Wiedemann's Annalen* du 15 avril 1898; t. LXV, p. 152.

manent établi; d'où résultent, au voisinage de aa, une diminution des potentiels et une augmentation des valeurs du champ électrique, si l'on suppose la différence de potentiel des armatures maintenue invariable.

» Les expériences de M. Child montrent, d'ailleurs, que la surface de niveau sur laquelle le potentiel demeure inaltéré par le passage des rayons X est plus éloignée de l'armature négative que de l'armature positive et que la variation de potentiel due aux rayons X est plus grande près de l'armature négative que près de l'armature positive. Cela s'explique bien si l'on admet que les charges négatives se déplacent dans l'air un peu plus vite que les charges positives.

» IV. — Le mécanisme de l'*effet secondaire* explique encore une particularité observée par M. Child [1] : si les rayons X pénètrent normalement dans un condensateur à travers une armature et frappent la seconde armature formée successivement de métaux qui absorbent de plus en plus les rayons X, les changements de potentiel dus à l'action des rayons X diminuent de plus en plus. Il suffit de remarquer que les rayons S du métal sont alors de plus en plus actifs et que leur effet secondaire se produit surtout dans les premières couches d'air en contact avec le métal; de ces couches d'air adjacentes au métal, supposé former par exemple l'armature positive, partent des charges positives qui diminuent dans la lame d'air du condensateur l'excédent des charges négatives et diminuent, par suite, aussi les chutes de potentiel dues aux rayons X. »

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformations isothermiques irréversibles d'un mélange. Développement de la relation conditionnelle de l'équilibre.* Note de **M. A. Ponsot**, présentée par M. Lippmann.

« Dans une Note récente, j'ai donné une expression du potentiel thermodynamique d'un mélange de plusieurs corps, en équilibre osmotique avec ses composants dans des systèmes annexes.

» J'ai considéré les transformations isothermiques et *réversibles*, soit de l'ensemble du mélange et des systèmes annexes, soit du mélange seul. Il y a lieu d'envisager le cas des transformations isothermiques *irréversibles*.

» Je rappelle que, m étant la masse d'un composant existant dans un mélange en équilibre, F la tension gazeuse ou osmotique sous laquelle ce corps peut exister dans un système annexe pour s'y trouver en équilibre

---

[1] *Loc. cit.*, p. 158-162.

osmotique avec le mélange, l'expression

$$\sum m \int_0^F V\,dF \quad \text{ou} \quad \sum m\varphi,$$

formée avec tous les corps du mélange, représente le potentiel thermodynamique de ce mélange.

» Elle représente aussi le travail non compensé d'une opération isothermique irréversible de séparation, sous pression constante, des composants du mélange : ces composants se répandant dans des systèmes annexes où la pression serait nulle ou infiniment petite.

» Lorsque le mélange n'est pas en équilibre et qu'il s'y produit des transformations internes, sous pression constante, la même expression représente le potentiel thermodynamique du mélange, ou le travail non compensé d'une opération irréversible identique à la précédente ; mais comme il faut supposer que, pendant cette opération, les transformations internes sont arrêtées, les grandeurs physiques envisagées ne sont pas aussi bien définies que précédemment.

» Sous cette réserve, il est facile de prouver que, dans une transformation irréversible d'un mélange sous pression constante, le travail non compensé est égal à la diminution du potentiel thermodynamique ou de $\sum m\varphi$.

» On peut alors retrouver facilement les conditions connues de l'équilibre du mélange, et ensuite, grâce à la connaissance de l'expression du potentiel thermodynamique, en déduire des conséquences intéressantes.

» Dans un mélange homogène, il peut exister des corps indifférents chimiquement, et des corps capables de réagir les uns sur les autres. Considérons seulement ces derniers. Soit M_1 la masse d'un corps qui, en se combinant avec M_2 d'un autre corps, donne les masses M_3 et M_4 de deux autres corps; supposons que ces quatre corps existent simultanément dans le mélange; la condition de leur équilibre est (Duhem, *Potentiel thermodynamique*) :

$$M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2 = M_3\varphi_3 + M_4\varphi_4. \tag{1}$$

» Cette relation peut être trouvée directement dans l'étude des transformations isothermiques réversibles d'un mélange; ici, on montre qu'elle est une condition de l'équilibre.

» Il faut remarquer que cette relation ne comprend pas les masses en

équilibre dans le mélange : M_1, M_2, M_3, M_4 sont des constantes caractéristiques de la réaction chimique; φ_1 est une fonction de F_1 qu'on peut mettre sous une autre forme, si l'on connaît la loi de compressibilité du corps (1) à l'extérieur du mélange; c'est évidemment une fonction des masses existant dans le mélange. La relation (1) donne

$$(2) \qquad M_1\,d\varphi_1 + M_2\,d\varphi_2 = M_3\,d\varphi_3 + M_4\,d\varphi_4.$$

A remarquer que, si l'un des corps considérés existe pur au contact direct du mélange (systèmes hétérogènes) et sous la même pression constante, il disparaît de l'égalité (2).

» Soient m_1 la masse du corps (1) dans l'unité de volume du système annexe en équilibre avec le mélange, v_1 le volume spécifique; écrivons $F_1 v_1 = R_1 T$.

» *Première hypothèse.* — Soit R_1 constant : on a

$$M_1 R_1 T \frac{dm_1}{m_1} + M_2 R_2 T \frac{dm_2}{m_2} = M_3 R_3 T \frac{dm_3}{m_3} + M_4 R_4 T \frac{dm_4}{m_4}.$$

» Soit $M_1 R_1 = a\mathfrak{R}$; $M_2 R_2 = b\mathfrak{R}\ldots$, $\mathfrak{R}$ constante; des gaz parfaits, par exemple :

$$a\frac{dm_1}{m_1} + b\frac{dm_2}{m_2} + c\frac{dm_3}{m_3} + d\frac{dm_4}{m_4},$$

ou

$$\frac{m_1^a\, m_2^b}{m_3^c\, m_4^d} = \text{constante}.$$

» C'est la forme générale qu'on donne à la relation de Güldberg et Waage (Chroustchoff, *Introduction à l'étude des équilibres chimiques*, p. 163).

» Mais elle relie ici, comme on le voit, les masses spécifiques des corps réagissants dans les systèmes extérieurs au mélange; ces corps peuvent s'y trouver en dissolution ou à l'état gazeux. Le mélange peut d'ailleurs être gazeux ou liquide; les corps réagissants peuvent y exister en dissolution dans un corps indifférent chimiquement, ou bien seuls.

» *Deuxième hypothèse.* — Si l'on admet, *a priori*, comme Van't Hoff, dans son Mémoire fondamental sur les lois de l'équilibre chimique, que, dans les mélanges gazeux et dissous, la masse spécifique d'un composant est la même dans ce mélange et dans un système annexe, la relation ci-dessus est applicable au mélange.

» Mais rien ne justifie une pareille hypothèse, adoptée d'ailleurs avec la première, comme une approximation.

» Les considérations précédentes ne peuvent donc pas nous démontrer l'exactitude de la relation de Güldberg et Waage; elle garde, jusqu'à présent, son caractère empirique. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les verres bleus à base de chrome.* Note de M. **André Duboin**, présentée par M. Friedel.

« Les expériences à la suite desquelles on a reproduit le saphir ont conduit à penser que la coloration bleue de cette gemme est due au chrome. Sainte-Claire Deville et Caron ([1]) sont très affirmatifs sur ce point. « Le » saphir bleu, disent-ils, se produit dans les mêmes circonstances que le » rubis. *Il est également coloré par l'oxyde de chrome.* La seule différence » entre eux consiste dans les proportions de la matière colorante, peut-» être aussi dans l'état d'oxydation du chrome. Mais l'analyse ne peut rien » indiquer de précis à cet égard, à cause de la quantité très petite de la » matière colorante dans tous les cas. Dans certaines préparations, on a » obtenu, placés l'un à côté de l'autre, des rubis rouges et des saphirs du » plus beau bleu, dont la teinte est, d'ailleurs, identique à la teinte du » saphir oriental dont la cause est inconnue. »

» Plus tard, Gaudin ([2]) a observé que l'oxyde de chrome chauffé dans la flamme réductrice du chalumeau oxhydrique prend une teinte bleu de ciel un peu verdâtre.

» J'ai cherché si l'on ne pourrait pas introduire cette couleur dans des verres faciles à obtenir.

» J'y suis arrivé dans les cas suivants :

» *Procédé général.* — On chauffe dans un creuset brasqué, chauffé au fourneau à vent alimenté par du coke, sans soufflerie, pendant cinq heures, le mélange vitrifiable donnant le verre que l'on veut obtenir, après y avoir ajouté et mélangé intimement une petite quantité de chromate de potasse ou d'oxyde de chrome. Nous avons quelquefois ajouté de l'arséniate de potasse, en vue d'augmenter la fusibilité (nous n'en avions, d'ailleurs, pas besoin) et constaté que cette addition ne change rien à la couleur du produit obtenu.

([1]) *Comptes rendus,* t. XLVI, p. 764; 1858.

([2]) *Comptes rendus,* t. LXIX, p. 1343; 1869.

» I. *Verres durs à base d'alumine.* — Je me suis adressé d'abord aux verres durs à base d'alumine employés dans la fabrication des pierres précieuses artificielles.

» On sait qu'on emploie à cet effet des mélanges fusibles qui se rapprochent beaucoup de la formule $4,5\,SiO^2, Al^2O^3, 3\,CaO$, une partie de la chaux pouvant être remplacée par une quantité équivalente de baryte, pour obtenir des pierres ayant plus d'éclat et dont la densité s'éloigne moins de celle des pierres fines.

» 1° Un mélange de silice, 135 parties; alumine, 51 parties; carbonate de chaux, 150, auquel on ajoute 9gr de chromate de potasse, donne une masse cristalline d'une teinte bleue ayant peu d'éclat. Je me propose de revenir sur cette experience intéressante : ainsi, la durée de la chauffe étant de cinq heures, la masse est incomplètement fondue et les parties fondues sont séparées par des lamelles très minces, superposées, ayant tout à fait l'aspect du mica et se clivant de la même manière. Si l'expérience dure sept heures, on a une masse cristallisée.

» 2° J'ai remplacé la totalité de la chaux par de la baryte. Le mélange est formé de silice, 135 parties; alumine, 51; carbonate de baryte, 295,5; chromate de potasse, 8 ou la quantité équivalente d'oxyde de chrome.

» 3° On sait que les mélanges à équivalents égaux de carbonate de soude et de carbonate de potasse, ou de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, fondent à une température plus basse que chacun des deux sels. Il y a donc lieu d'essayer si, en remplaçant la moitié de la chaux par une quantité équivalente de baryte, on aura encore un verre assez beau.

» Le mélange de silice, 135 parties; alumine, 51; carbonate de baryte, 148; carbonate de chaux, 75; chromate de potasse, 9 m'a donné un verre très beau.

» II. *Verres à l'acide borique.* — On peut, dans les verres, remplacer une partie de la silice par l'acide borique. On obtient un verre d'un beau bleu, mais trop attaquable aux acides, en fondant un mélange de quatre parties d'acide borique, une d'alumine et une de chromate de potasse. Il se fait en même temps du chrome métallique. Dans cette expérience, les creusets sont très souvent percés.

» J'ai fait de nombreuses expériences, jusqu'au jour où j'ai trouvé la composition d'un verre blanc d'Iéna (verre Schott et Cie) [1]. Je me suis appliqué à colorer ce verre en bleu, pensant que la consécration que la pratique a donnée à ce verre accorderait plus d'intérêt à mes résultats. On obtient un très beau verre bleu en chauffant un mélande de : silice, 84 parties; acide borique anhydre, 39; carbonate de baryte, 157,6; alumine, 16; bichromate de potasse, 7.

» Au cours des nombreux essais entrepris dans cette voie, j'ai essayé divers réducteurs. Le carbure de calcium, dont les propriétés réductrices ont été découvertes par M. Moissan, était tout indiqué. En chauffant le mélange vitrifiable bien sec avec du carbure de calcium dans un creuset de plombagine, j'ai obtenu un verre d'une teinte bleue, mais moins belle

---

(1) *Revue générale des Sciences pures et appliquées,* 9e année, n° 9, p. 391.

que celle des verres précédents. Au point de vue pratique, il y a une certaine difficulté à régler la proportion de carbure à employer, les matériaux employés étant toujours un peu hygrométriques.

» III. *Verres ordinaires.* — Les verres ordinaires, ou encore les mélanges avec lesquels on les obtient ne m'ont pas donné de bons résultats. Un mélange correspondant au verre de Bohême : quartz, 100 parties; carbonate de potasse, 30 parties; carbonate de chaux, 15 parties; chromate de potasse, 7 parties, donne un verre qui n'est bleu que dans le voisinage de la couche de charbon. Peut-être obtiendrait-on de meilleurs résultats en chauffant plus longtemps. Le verre, pulvérisé et fondu avec un peu de chromate de potasse, donne un verre vert.

» En résumé, nous avons obtenu de très beaux verres bleus en colorant par le chromate de potasse ou l'oxyde de chrome, dans les circonstances indiquées précédemment, les verres suivants :

» 1° $4,5SiO^2, Al^2O^3, 3BaO$.

» 2° $4,5SiO^2, Al^2O^3, 1,5CaO, 1,5BaO$.

» 3° $28SiO^2, 9B^2O^3, 16BaO, 3Al^2O^3$. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le séléniate de cuivre et son emploi à la préparation de l'acide sélénique.* Note de M. **R. Metzner**, présentée par M. A. Ditte.

« I. Préparation du séléniate de cuivre. — Le sélénium étant transformé en acide sélénieux dissous, on oxyde celui-ci par un courant de chlore. La réaction qui se produit est la suivante :

$$SeO^2 \text{ diss.} + 2Cl + H^2O = 2HCl + SeO^3 \text{ diss.};$$

elle est exothermique et dégage environ $+ 30^{Cal}$.

» Il convient de ne pas opérer sur une liqueur trop concentrée; il ne faut pas dépasser une teneur de 10 pour 100, si l'on veut avoir une oxydation complète. Quand la liqueur a pris une teinte jaune et qu'elle répand une forte odeur de chlore, on constate, sur une prise d'essai, qu'il ne reste plus d'acide sélénieux. On procède alors à la neutralisation du mélange d'acides sélénique et chlorhydrique, au moyen d'oxyde de cuivre pur provenant de la calcination du nitrate; celui-ci se dissout rapidement en donnant une liqueur d'abord verte, qui devient bleue quand la neutralisation est près d'être obtenue. On ajoute enfin de l'oxyde de cuivre précipité du nitrate et parfaitement lavé à l'eau chaude, qu'on a en outre fait bouillir dans de l'eau pour diminuer son volume. Cet oxyde se dissout bien plus rapidement que l'oxyde calciné, et l'on arrive, grâce à lui, à neutraliser aisément l'acide sélénique. La dissolution obtenue, mélange de chlorure et de séléniate de cuivre, est évaporée à chaud; elle

laisse déposer par refroidissement de beaux prismes de séléniate de cuivre qu'on égoutte et qu'on purifie par de nouvelles cristallisations effectuées en laissant refroidir des liqueurs saturées à chaud : ce sel étant, comme nous le verrons plus loin, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

» D'ailleurs, le chlorure de cuivre étant déliquescent, on peut pousser très loin la concentration du mélange de séléniate et de chlorure, et, le premier étant insoluble dans une dissolution saturée du second, on obtient une séparation complète.

» Le chlore qui m'a servi était fourni par un réservoir de fer renfermant ce gaz à l'état liquide ; je n'ai donc éprouvé aucune difficulté dans la préparation de plusieurs kilogrammes de séléniate de suivre. Il est certain qu'il serait plus aisé d'opérer l'oxydation de l'acide sélénieux avec le brome, et j'ai essayé l'opération dans les mêmes conditions de dilution que pour le chlore. La réaction qui peut se produire est la suivante :

$$SeO^2 \text{ diss.} + 2Br + H^2O = 2HBr + SeO^3 \text{ diss.};$$

elle dégage encore $10^{Cal},4$ environ ; mais l'oxydation qui se produit partiellement, quand on verse de l'eau de brome dans une solution d'acide sélénieux, n'est jamais complète, et, si l'on ajoute la quantité théorique de brome nécessaire pour oxyder une quantité déterminée d'acide sélénieux, la liqueur reste colorée par du brome, en même temps qu'il reste de l'acide sélénieux non oxydé.

» II. Propriétés du séléniate de cuivre. — *Solubilité.* — Elle varie beaucoup avec la température. J'ai trouvé dans 1^{lit} de solution saturée :

A 15°......................	257^{gr}	de séléniate.
A 35......................	346	»
A 55......................	435	»

» A une température plus élevée, vers 70°, une dissolution saturée de séléniate de cuivre se décompose, comme l'a indiqué Mitscherlich [1], en déposant une matière verte cristallisée que ce savant n'a pas analysée, et qui correspond à la formule

$$2(CuOSeO^3), CuO, 5H^2O,$$

comme le montrent les analyses suivantes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Moyenne.	Calculé.
Cuivre........	31,0	29,9	30,45	31,1
Sélénium	27,0	26,8	26,9	26,7

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXXVII.

» Le dépôt est d'autant plus abondant que la liqueur renferme davantage de séléniate, de sorte que, pour en obtenir une quantité notable, il convient de partir d'une liqueur saturée vers 50°. Vue au microscope, la substance apparaît comme constituée par de petits prismes clinorhombiques, transparents, vert clair, non modifiés. Ils sont peu altérés par l'eau froide, ce qui permet de les laver pour les débarrasser de la liqueur mère.

» Le séléniate de cuivre se dissout, surtout à chaud, dans l'acide sélénique étendu de trois à quatre fois son volume d'eau. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer des prismes striés bleu pâle, dans lesquels j'ai trouvé : cuivre 20,60, sélénium 27,0, et qui ont, par suite, la même composition que les cristaux primitifs.

» Quand on augmente la quantité d'acide sélénique, les cristaux bleus précédents se transforment en une matière grenue, blanche, qui, au microscope et sous un faible grossissement, apparaît comme formée de cristaux tabulaires, transparents. Ils correspondent à la formule $CuO, SeO^3, 2H^2O$.

» Soumis à l'action de l'air sec, les cristaux de séléniate de cuivre perdent de l'eau. A 100°, il n'en reste plus qu'une molécule et les cristaux correspondent alors à la formule $CuO . SeO^3 . H^2O$.

» *Chaleur de formation.* — Elle a été mesurée en précipitant au calorimètre une dissolution normale de séléniate de cuivre par une quantité équivalente de potasse. J'ai trouvé ainsi

$$SeO^4Cu + 2KOH = SeO^4K^2 + CuO \text{ préc.} + H^2O \ldots\ldots \quad +13^{cc},06$$

d'où l'on déduit

$$SeO^3 \text{ diss.} + CuO \text{ préc.} = SeO^4Cu \text{ diss} \ldots\ldots \quad +18,12$$

» *Chaleur de dissolution.* — On trouve qu'on a

$$SeO^3, CuO, 5H^2O + \text{eau} = SeO^4Cu \text{ diss} \ldots\ldots \quad -2,66$$

» III. ÉLECTROLYSE. — Le séléniate de cuivre était obtenu bien pur, comme il est dit plus haut, en particulier parfaitement exempt d'acide chlorhydrique; j'ai effectué son électrolyse à chaud en opérant sur des dissolutions saturées.

» L'appareil, très simple, se composait de deux grandes capsules de platine : l'une d'elles, la plus grande, était placée au fond d'une capsule de porcelaine de grand diamètre qui renfermait la dissolution; l'autre, un peu plus petite, était suspendue à une petite distance de la première au moyen de fils de platine. On reliait ces deux capsules avec les pôles d'une dynamo, et les choses étaient disposées de telle sorte que la

capsule inférieure se trouvait complètement immergée, tandis que la capsule supérieure ne s'enfonçait que partiellement dans le liquide; grâce à un lest de mercure, on pouvait la descendre à une distance convenable de la capsule inférieure. Enfin un courant d'air permettait un mélange convenable des liquides et une électrolyse régulière. Avec un courant de 2 à 3 volts et de 5 ampères, le cuivre se dépose sous la forme d'une éponge légère qui tombe à l'intérieur de la capsule inférieure; en une dizaine d'heures on obtient 300^{cc} d'acide sélénique monohydraté dilué dans 2^{lit} à 3^{lit} d'eau.

» J'ai toujours surveillé la disparition des dernières traces de cuivre, de manière à ne pas maintenir le courant au delà du temps nécessaire à une séparation complète et à éviter les phénomènes possibles de réduction.

» J'ai ainsi obtenu de l'acide sélénique bien pur; je me suis assuré, en particulier, qu'il ne renfermait ni cuivre, ni chlore, ni acide sélénieux. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'hydrogène sur le paratungstate de potassium.* Note de M. **L.-A. Hallopeau**, présentée par M. Troost [1].

« En soumettant à l'action de l'hydrogène du tungstate acide de sodium chauffé au rouge, Wöhler avait obtenu des cristaux cubiques possédant l'éclat et la couleur de l'or métallique. Wöhler considérait cette combinaison comme un bitungstite de sodium $Na^2O, 2TuO^2$; mais, quelques années plus tard, Malaguti démontra que cette formule était inexacte et que le composé en question était ce qu'il appela un *tungstate de sodium et de tungstène,* de formule

$$Na^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3.$$

» Peu de temps après, Laurent prépara par la méthode de Wöhler un produit de réduction du tungstate de potassium, qu'il obtenait en petites aiguilles d'un rouge violacé cuivreux très foncé, ressemblant à de l'indigo sublimé. Mais Laurent ne donne aucune indication sur la composition de ce corps, qu'il n'avait pas analysé. J'ai donc pensé qu'il y avait lieu de reprendre avec soin l'action de l'hydrogène sur le tungstate acide de potassium.

» Le paratungstate de potassium sur lequel j'ai opéré a été disposé dans des nacelles en porcelaine placées elles-mêmes dans un tube de verre peu fusible; j'ai fait

---

(1) Travail fait au laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.

passer dans le tube un courant lent d'hydrogène, en chauffant au rouge à température aussi élevée que possible, et presque jusqu'à la fusion du verre. L'expérience doit durer environ trois quarts d'heure. En cassant le tube de verre après refroidissement, on trouve dans les nacelles une matière violette à reflets rougeâtres, que l'on traite successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et froid, et une solution bouillante de carbonate de potassium à 50 pour 100. Le produit est ensuite lavé une dernière fois à l'eau chaude. Tous ces lavages doivent être très prolongés pour que la purification soit complète.

» Ce corps se présente en petits prismes de couleur rouge violacé avec des reflets cuivreux; vus au microscope, ces prismes ressemblent à des cristaux de permanganate de potassium. Ils me paraissent bien identiques aux aiguilles signalées par Laurent. Leur composition correspond du reste à celle du composé à base de soude obtenu par Wöhler; d'après mes analyses, la formule est $K^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$.

» En soumettant le paratungstate de potassium à l'action de l'hydrogène à une température beaucoup plus basse (rouge naissant), j'ai obtenu un mélange du corps précédent avec une grande quantité de bioxyde de tungstène et d'oxyde bleu de tungstène; dans ces conditions la purification du produit est très difficile.

» Enfin, en chauffant au rouge vif le paratungstate de potassium dans l'hydrogène et faisant l'expérience dans un tube de porcelaine, je n'ai retrouvé dans les nacelles que du tungstène métallique très brillant. C'est là du reste une méthode de préparation du tungstène indiquée par Wöhler et l'un des meilleurs moyens pour obtenir de petites quantités de ce métal.

» En résumé, il résulte des expériences précédentes que lorsqu'on chauffe du paratungstate de potassium dans l'hydrogène, on obtient d'abord à basse température du bioxyde de tungstène et de l'oxyde bleu de tungstène. A température plus élevée, le bronze de tungstène

$$K^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$$

prend naissance; et il est assez facile de n'obtenir que ce composé, si l'on opère bien exactement à la température déterminée. Enfin, au rouge vif, ce bronze de tungstène est réduit à son tour, avec formation de tungstène métallique. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse volumétrique en liqueur alcaline par un réducteur ferreux* [1]. Note de M. **André Job**, présentée par M. Troost.

« Les réducteurs alcalins qui se prêtent à l'analyse volumétrique sont en nombre très limité. L'étude de quelques phénomènes d'oxydation en liqueur alcaline m'a conduit à trouver un réducteur nouveau, énergique et d'un usage facile : c'est la dissolution d'un sel ferreux dans le pyrophosphate de sodium. On n'a jamais recommandé l'emploi des sels ferreux pour l'analyse en liqueur alcaline. C'est, sans doute, parce que les dissolvants usuels, tels que les carbonates alcalins, dès qu'ils contiennent un peu de fer, prennent une coloration brune qui rend presque impossible l'observation d'un virage quelconque. Le pyrophosphate de sodium, au contraire, présente cette propriété, précieuse pour l'analyse, qu'il dissout les divers sels ferreux sans se colorer, et que, même après l'oxydation, le liquide reste incolore. Si l'on verse goutte à goutte dans la solution ferreuse alcaline soit de l'iode, soit du permanganate de potassium, elle reste limpide et incolore jusqu'au virage, qui est extrêmement net dans les deux cas. C'est d'ailleurs un réducteur très énergique : il réduit la liqueur de Fehling, les sels d'or et les sels d'argent. J'ai comparé son action à celle du chlorure stanneux, et j'ai vu que des solutions cobaltiques qui résistent quelques minutes au chlorure stanneux sont par lui décolorées instantanément. Si l'on ajoute à cela que le pyrophosphate de sodium dissout un très grand nombre de sels métalliques, on verra tout le parti qu'on peut tirer du nouveau réactif.

» Pour la pratique des analyses, on peut préparer d'avance la liqueur alcaline ferreuse. Mais, comme elle est très oxydable, il est plus commode de mesurer sur le champ pour chaque opération la dose de réactif nécessaire. Pour cela on prend une liqueur titrée acide de sulfate ferreux ammoniacal dont le titre varie très lentement, et l'on verse dans un excès de pyrophosphate de sodium un volume connu de cette liqueur. Il suffit alors d'y ajouter l'oxydant qu'on veut analyser et de doser par l'iode le reste du réducteur.

---

[1] Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

» Il convient de mélanger les solutions à l'abri de l'air. On peut le faire dans un courant d'hydrogène, au moyen d'un dispositif qu'il est facile d'imaginer. On se sert, par exemple, d'une fiole conique bouchée qu'on fait traverser par le courant gazeux, et l'on ajuste sur le bouchon un entonnoir à baguette rodée et la queue d'une burette de Mohr. On fait ainsi les réactions dans une atmosphère complètement privée d'air.

» Avec ces précautions, on obtient des résultats très concordants. On a d'ailleurs un moyen de contrôle très simple : on titre par le permanganate de potassium successivement en liqueur acide et en liqueur alcaline le même volume de sulfate ferreux ammoniacal, et, si la liqueur alcaline a été privée d'air par l'ébullition, on trouve à $\frac{1}{100}$ près le même nombre. La liqueur d'iode, comparée au permanganate, m'a donné un écart constant d'environ $\frac{2}{100}$ attribuable, peut-être, à l'oxygène dissous. On peut néanmoins l'employer avec une grande exactitude pour des mesures relatives.

» Je montrerai bientôt toutes les applications qu'on peut faire de ce nouveau réactif. Je l'ai tout d'abord employé pour fixer la formule d'oxydation en liqueur alcaline du cobalt et du cérium, ce qu'on n'avait pas fait jusqu'à présent avec les réducteurs connus.

» Il n'est peut-être pas inutile de signaler que le pyrophosphate de sodium fournit un réactif très sensible du fer. Il dissout, en effet, légèrement le sulfure de fer, et la coloration verte bien connue y apparaît très franche et très intense. Quand une solution contient des traces de fer, il suffit d'en verser quelques gouttes dans le pyrophosphate de sodium et de faire passer une bulle d'hydrogène sulfuré pour que le liquide, d'abord incolore, devienne vert. C'est là un réactif du fer, aussi sensible que le sulfocyanate de potassium et aussi propre à des mesures colorimétriques. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse volumétrique d'un mélange d'éthers phosphoriques acides et d'acide phosphorique.* Note de M. **J. Cavalier**, présentée par M. Troost.

« Dans des recherches sur la vitesse de saponification des éthers phosphoriques, j'ai été amené à analyser complètement des solutions renfermant à la fois : de l'acide phosphorique PO^4H^3, et les deux éthers acides PO^4RH^2 et PO^4R^2H d'un même alcool (éthylique, méthylique ou allylique). On y arrive facilement par un procédé purement volumétrique et avec une exactitude suffisante, en s'appuyant sur les faits suivants que j'ai signalés antérieurement (*Comptes rendus,* t. CXXVI, p. 1142 et 1214; 1898) :

» 1° Le diéther acide PO^4R^2H est acide au méthylorange et à la phta-

léine; il est neutralisé à ces deux réactifs par l'addition d'une molécule alcaline quelconque.

» 2° Le monoéther acide PO^4RH^2 est neutralisé au méthylorange par une molécule alcaline; à la phtaléine par une deuxième.

» Le sel neutre de baryum ainsi produit est soluble dans l'eau.

» 3° L'acide phosphorique PO^4H^3 agit sur les réactifs colorés absolument comme l'acide précédent. Pour le titrer avec la baryte il faut se placer exactement dans les conditions indiquées par A. Joly (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 529 et t. CII, p. 316), c'est-à-dire : produire le virage au méthylorange *à froid*, puis chauffer la liqueur vers 60° et continuer l'addition d'eau de baryte; il se fait un précipité cristallisé de phosphate dibarytique et le virage à la phtaléine, *à chaud*, est alors très net; il correspond à la transformation intégrale de l'acide phosphorique en PO^4BaH.

» Ce dernier corps est insoluble dans l'eau; il peut ainsi se séparer du sel neutre de baryum, du mono-éther acide.

» Considérons maintenant un mélange des trois acides

$$PO^4R^2H, \quad PO^4RH^2, \quad PO^4H^3.$$

On ajoute à froid de l'eau de baryte titrée. Le virage au méthylorange donne l'ensemble des trois acides.

» Le titrage est achevé à chaud jusqu'à virage de la phtaléine : on obtient ainsi l'ensemble des deux acides polybasiques.

» L'acide PO^4R^2H se trouve à l'état de sel de baryum dissous : l'acide phosphorique à l'état de sel dibarytique cristallisé insoluble. On sépare par filtration.

» Le précipité et la liqueur sont additionnés d'un volume connu d'une solution titrée d'acide chlorhydrique, de façon à obtenir deux solutions claires, acides au méthylorange; dans chacune d'elles, on titre le seul acide polybasique qu'elle renferme en déterminant la quantité de baryte nécessaire pour passer de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phtaléine, en se plaçant dans les conditions indiquées précédemment.

» Comme vérification, la somme des deux quantités ainsi trouvées séparément doit être égale à la quantité totale d'acides polybasiques trouvée directement dans le premier titrage.

» Pendant toute la durée de ces opérations, il n'y a pas à craindre de changement dans la composition de la liqueur résultant d'une saponification des acides éthers : je montrerai en effet, dans une prochaine Communication, que cette saponification est suffisamment lente pour être totalement négligeable pendant la durée d'un titrage [1]. »

---

[1] Des expériences faites en collaboration avec M. Pouget, et sur lesquelles nous

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage de l'acide phosphorique.* Note de M. **Henri Lasne**, présentée par M. Arm. Gautier.

« Dans un article de M. Léo Vignon, paru récemment aux *Comptes rendus* (t. CXXVI, p. 1522), cet auteur signale les divergences obtenues en précipitant séparément les solutions d'un superphosphate traité d'abord par l'eau, puis par le citrate d'ammoniaque, ou bien en réunissant préalablement les deux liqueurs. Le total des deux premiers nombres serait toujours plus faible que le troisième, et cela dans une mesure considérable. Un pareil résultat serait de nature à jeter le doute sur l'exactitude du dosage de l'acide phosphorique par précipitation en présence du citrate d'ammoniaque, alors que, d'après mon expérience, je ne crois pas qu'il existe de dosage plus exact et moins sujet aux incertitudes, quand il est bien pratiqué. On fait chaque jour, dans mon laboratoire, un grand nombre de dosages d'acide phosphorique dans les superphosphates, en séparant souvent les résultats, et jamais rien de pareil n'a été observé.

» Voici d'ailleurs quelques expériences faites depuis la publication de l'article de M. Léo Vignon, en vue de confirmer d'une manière spéciale les observations qui viennent d'être présentées.

» I. Superphosphate minéral obtenu d'un phosphate de la Somme.
» II. Superphosphate d'os dégélatinés.
» III. Superphosphate d'os verts.

Sur 1gr de superphosphate.	Poids de pyrophosphate. I.	II.	III.
Soluble à l'eau	gr 0,2622	gr 0,1186	gr 0,1320
Insoluble à l'eau, mais soluble au citrate	0,0089	0,1369	0,0400
Total de ces deux chiffres	0,2711	0,2555	0,1720
Sur les deux solutions réunies	0,2715	0,2570	0,1732

» Les différences, on le voit, atteignent à peine le milligramme, c'est-à-dire qu'elles sont de l'ordre des erreurs d'observation, les expériences étant faites, à dessein, dans les mêmes conditions que les dosages de pratique courante, et sans précautions spéciales. Les précipitations sont

---

reviendrons, montrent que ce procédé d'analyse est applicable à l'acide glycérophosphorique et permet le titrage de cet acide en présence d'acide phosphorique.

toujours effectuées le soir et la filtration a lieu le lendemain matin, après un repos de quinze à seize heures. J'ai, en effet, montré (*Bull. Soc. chimique de Paris*, 3e série, t. XVII, p. 823) que la précipitation était en général complète au bout de trois à quatre heures de repos, ou de quinze minutes d'agitation mécanique, mais que dans ces conditions il restait dans le précipité une petite quantité de phosphate trimagnésique qui disparaît complètement après seize heures de contact en présence du citrate d'ammoniaque.

» J'ai également montré (*loc. cit.*) que la précipitation est *intégrale*, qu'elle n'est pas influencée par les substances qui accompagnent ordinairement l'acide phosphorique, sauf la silice et le fluor qu'il faut préalablement éliminer. Mais il arrive heureusement que la silice et le fluor n'entrent pas en solution dans les superphosphates, sans quoi le dosage se compliquerait.

» En résumé, le phosphate ammoniaco-magnésien est *complètement* insoluble dans une liqueur contenant le tiers de son volume d'ammoniaque à 22°.

» Afin de le démontrer une fois de plus, j'ai fait avec le plus grand soin l'expérience suivante qui a pour but de reconnaître si de très petites quantités d'acide phosphorique peuvent être précipitées à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien :

» I. On a dissous 3gr,5 de phosphate d'ammoniaque dans 100cc.

» II. Avec 10cc de la liqueur I, on a fait 100cc.

» III. Avec 10cc de la liqueur II, on a fait 100cc.

» IV. Avec 10cc de la liqueur III, on a fait 100cc.

» 10cc de chacune de ces liqueurs ont été prélevés et précipités dans les conditions habituelles, soit :

» 40cc d'eau (pour ramener au volume habituel);

» 25cc citrate d'ammoniaque à 400gr acide citrique par litre;

» 60cc ammoniaque à 20°;

» 20cc chlorure de magnésium ammoniacal à 20gr de magnésie par litre.

» Si l'on ajoute les eaux de lavage du précipité, on arrive à un volume total voisin de 200cc. Après calcination pour transformer en pyrophosphate, on a obtenu les poids suivants :

I.	II.	III.	IV.
0,3159	0,0317	0,0034	0,0003

soit, en acide phosphorique :

0,2121	0,0203	0,0021	0,0002

» Avec une approximation tout à fait satisfaisante, j'ai donc obtenu, jusqu'au plus petit chiffre, la proportionnalité suivante :

$$1000 : 100 : 10 : 1.$$

» Je m'attacherai surtout à l'expérience IV. Le vase où a eu lieu la précipitation, après avoir été vidé et égoutté, montre un léger dépoli, provenant des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. Après pesée, le précipité a été redissous, et la présence de l'acide phosphorique constatée par le nitromolybdate d'ammoniaque. D'où il résulte qu'un milligramme d'acide phosphorique par litre est intégralement précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Il n'y a donc pas lieu de craindre que la précipitation de dissolutions très pauvres soit incomplète; si elle ne se produit pas immédiatement d'une façon apparente, il suffit d'abandonner le liquide, après agitation, du soir au lendemain matin, pour que tout l'acide phosphorique soit précipité. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les phényluréthanes des éthers et des nitriles de quelques oxy-acides.* Note de M. **E. Lambling**, présentée par M. Arm. Gautier.

« A.-W. Hoffmann a montré que l'isocyanate de phényle se combine facilement aux alcools pour donner des phényluréthanes. Cette observation a été étendue aux alcools, primaire ou secondaire, à plusieurs oxhydriles alcooliques (glycérine, érythrite, etc.), ainsi qu'aux phénols ([1]). Néanmoins cette réaction peut ne pas avoir un caractère absolument général ([2]). J'ai donc repris son étude, en me proposant d'établir l'action de voisinage que peuvent exercer à ce point de vue, sur l'oxhydrile alcoolique, divers groupements acidifiants, tels que C^6H^5, CAz, CO, etc. ([3]).

» Il convenait, pour établir l'influence que peuvent avoir ces radicaux, d'étudier comparativement ce qui se passe avec des corps de constitution analogue, mais dans lesquels ces groupes font défaut. J'ai donc fait agir l'isocyanate de phényle : 1° sur l'éther lactique et sur l'éther et le nitrile trichlorolactiques; 2° sur l'éther glycolique et sur le nitrile glycolique,

([1]) A.-W. Hoffmann, *Liebig's Ann.*, t. LXXIV, p. 16, et *D. chem. G.*, t. IV, p. 249. — H.-L. Snape, *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 2428. — Tesmer, *Ibid.*, t. XVIII, p. 968.

([2]) Voir les remarques de F. Gumpert, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. XXXII, p. 281.

([3]) A. Haller, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XVI, p. 403.

l'éther et le nitrile phénylglycoliques. Pour les corps à fonction alcool tertiaire, j'ai mis en œuvre l'α-oxyisobutyrate d'éthyle, comparativement avec le β-oxybutyrate d'éthyle.

» Tous ces corps ont fourni des phényluréthanes avec de bons rendements.

» I. Phényluréthane du lactate d'éthyle, $CH^3 - \underset{\displaystyle CO^2.C^2H^5}{\underset{|}{C}}HO.CO.AzHC^6H^5$. — On chauffe au bain d'huile à 180°, pendant 15 à 20 minutes, un mélange équimoléculaire d'isocyanate de phényle et d'éther lactique. La masse huileuse refroidie est dissoute dans un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole qui précipite un peu de diphénylurée. Après avoir chassé le véhicule, on épuise à chaud par de l'éther de pétrole qui enlève le lactate d'éthyle non entré en réaction. Il reste finalement une huile brune que l'on ne peut ni distiller dans le vide, car elle se décompose avec production de diphénylurée, ni amener à cristallisation. L'analyse indique que l'on a néanmoins obtenu la phényluréthane cherchée. *Trouvé :* C, 60,86 et 60,37; H, 6,37 et 6,16; Az, 5,67 et 5,76. *Calculé :* C, 60,76; H, 6,33; Az, 5,91.

» L'huile ainsi obtenue, traitée à froid par de la soude à 10 pour 100, se prend en une masse cristallisée qui est la *phényluréthane du lactate de sodium*. Elle cristallise de l'alcool absolu en prismes microscopiques allongés. *Trouvé :* C, 51,59; H, 4,34; Az, 5,91; Na, 9,90. *Calculé :* C, 51,94; H, 4,33; Az, 6,06; Na, 9,96.

» Ce sel de soude, mis en solution dans de l'eau et traité par HCl étendu, donne un précipité cristallisé qui est la *phényluréthane de l'acide lactique*. *Trouvé :* C, 56,92; H, 5,37; Az, 6,97. *Calculé :* C, 57,41; H, 5,26; Az, 6,70. Elle est en tablettes microscopiques irrégulières, fusibles à 139°-140°, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans le carbonate de soude, très solubles dans l'alcool, l'éther, moins dans le chloroforme, qui l'abandonne sous la forme de fines aiguilles.

» II. Phényluréthane de l'éther trichlorolactique, $CCl^3 - \underset{\displaystyle CO^2.C^2H^5}{\underset{|}{C}}HO.CO.AzH.C^6H^5$. — La combinaison s'opère rapidement à 180°. Le produit est une huile rougeâtre, qui se prend en une masse de cristaux en mamelons. On fait recristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole qui abandonne des aiguilles microscopiques, fusibles à 57°,5, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. *Trouvé :* C, 42,08; H, 3,59; Az, 4,19; Cl, 31,16. *Calculé :* C, 42,29; H, 3,52; Az, 4,11; Cl, 31,27.

» Par saponification de la fonction éther, on n'obtient pas le sel de soude, mais il se fait un anhydride interne qui fera l'objet d'une étude particulière.

» III. Phényluréthane du nitrile trichlorolactique, $CCl^3 - \underset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{C}}HO.CO.AzH.C^6H^5$. — On a préparé cette phényluréthane en chauffant à 130°-140° un mélange d'isocyanate de phényle et de cyanhydrate de chloral. Par refroidissement, le tout se prend en une masse solide qui, lavée à l'eau, à l'éther de pétrole, puis épuisée à chaud par un mélange d'éther et d'éther de pétrole, donne une poudre cristalline, fusible à 115°-116°, soluble dans l'éther, le chloroforme et dans l'alcool, d'où l'eau la précipite en tablettes hexagonales. *Trouvé :* C, 40,90; H, 2,29; Az, 9,56; Cl, 36,04. *Calculé :* C, 40,88; H, 2,38; Az, 9,54; Cl, 36,28.

» IV. PHÉNYLURÉTHANE DE L'ÉTHER GLYCOLIQUE, $CH^2O.CO.AzH.C^6H^5$. — La combi-
$\vert$
$CO^2.C^2H^5$
naison s'effectue vers 125°. Par refroidissement, le produit se prend en une masse que l'on fait recristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Prismes microscopiques, fusibles à 65°, assez solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther. *Trouvé :* C, 58,69; H, 5,96; Az, 6,43. *Calculé :* C, 59,01; H, 5,85; Az, 6,31.

» Ce composé, bouilli avec la soude, se dissout rapidement. Le liquide refroidi, acidifié par HCl, fournit un précipité en tablettes quadrangulaires, fusibles à 134°-135°, solubles dans l'éther et l'alcool, d'où l'eau reprécipite le composé en tablettes carrées ou rectangulaires. La solution de carbonate de soude le dissout rapidement à froid avec effervescence. C'est la *phényluréthane de l'acide glycolique. Trouvé :* C, 54,93; H, 4,65; Az, 7,26. *Calculé :* C, 55,38; H, 4,61; Az, 7,18.

» V. PHÉNYLURÉTHANE DU NITRILE GLYCOLIQUE, $CH^2O.CO.AzHC^6H^5$. — La masse hui-
$\vert$
CAz
leuse obtenue en chauffant une heure à 130° le mélange des deux composants donne à froid une masse de cristaux que l'on recristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Prismes allongés, microscopiques, groupés en étoiles, fusibles à 74°-75°. *Trouvé :* C, 61,39; H, 4,56; Az, 15,99. *Calculé :* C, 61,36; H, 4,54; Az, 15,91.

» VI. PHÉNYLURÉTHANE DE L'ÉTHER PHÉNYLGLYCOLIQUE, $C^6H^5.CHO.CO.AzH.C^6H^5$. —
$\vert$
$CO^2.C^6H^5$
On agit comme pour l'éther glycolique. Le produit brut est en aiguilles microscopiques groupées en choux-fleurs, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, fusibles à 93°. *Trouvé :* C, 68,23; H, 5,68; Az, 4,66. *Calculé :* C, 68,18; H, 5,88; Az, 4,68.

» Ce composé, bouilli un instant avec la quantité théorique de soude aqueuse, se dissout, puis donne un précipité cristallisé, qui présente la composition et les propriétés de la *phénylglycolanilide* $C^6H^5.CHOH.CO.AzHC^6H^5$, que M. A. Haller (¹) a déjà obtenue autrement. Les eaux-mères, acidifiées par HCl, donnent un précipité en aiguilles microscopiques, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, qui représentent la *phényluréthane du phénylglycolate d'éthyle.* Ce corps se dissout avec effervescence dans la solution de carbonate de soude, puis le liquide se prend en une masse de cristaux aiguillés, qui représentent le sel de soude de l'acide. *Trouvé :* C, 66,38; H, 4,71; Az, 5,28. *Calculé :* C, 66,42; H, 4,82; Az, 5,17.

» VII. — PHÉNYLURÉTHANE DU NITRILE PHÉNYLGLYCOLIQUE, $C^6H^5.CHO.CO.AzHC^6H^5$. —
$\vert$
CAz
La combinaison de l'isocyanate avec le nitrile s'opère à 100°-110°. Au delà, il se dégage CAzH et CO^2 et l'opération est perdue. Le mélange d'éther et d'éther de pétrole enlève au produit un corps en prismes microscopiques, fusibles à 105°. C'est l'uréthane cherchée. *Trouvé :* C, 71,50; H, 4,45; Az, 11,26. *Calculé :* C, 71,43; H, 4,76; Az, 11,11.

» VIII. PHÉNYLURÉTHANE DU β-OXYBUTYRATE D'ÉTHYLE, $CH^3 - CHO.CO.AzHC^6H^5$. —
$\vert$
$CH^2.CO^2.C^2H^5$
Le produit est une huile rouge brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et

---

(¹) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 189.

l'éther, que l'on ne peut ni distiller, ni faire cristalliser. Deux échantillons ont donné C, 62,24 et 62,32 ; H, 6,84 et 7,04 ; Az, 5,77 et 5,87. *Calculé :* C, 62,15 ; H, 6,77 ; Az, 5,58.

» IX. PHÉNYLURÉTHANE DE L'α-OXYISOBUTYRATE D'ÉTHYLE, $(CH^3)^2.\underset{|}{C}O.CO.AzH.C^6H^5.$— $CO^2.C^2H^5$
On chauffe à 180° un instant les deux composants. On obtient une masse de cristaux que l'on purifie par recristallisation dans de l'éther de pétrole additionné d'un peu d'éther ordinaire. Longues et fines aiguilles soyeuses, fusibles à 77°,5, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans le chloroforme. *Trouvé :* C, 62,08 ; H, 7,01 ; Az, 5,47. *Calculé :* C, 62,15 ; H, 6,77 ; Az, 5,58. En faisant bouillir un instant ce composé avec la quantité théorique de soude, on obtient une dissolution. Par refroidissement, il se précipite un corps cristallisé en paillettes micacées, et présentant la composition et les propriétés de l'*anilide de l'acide α-oxyisobutyrique*, $(CH^3)^2.COH.CO.AzH.C^6H^5$, de Tigerstedt (¹). Les eaux-mères de ces cristaux, traitées par HCl, donnent un précipité en aiguilles microscopiques, solubles dans l'alcool et dans l'éther, moins dans le chloroforme, fusibles à 130°, qui sont la phényluréthane de l'acide α-oxyisobutyrique. *Trouvé :* C, 58,61 ; H, 5,79 ; Az, 6,22. *Calculé :* C, 59,19 ; H, 5,82 ; Az, 6,17.

» On voit donc que dans ces divers composés, les groupements CAz, C^6H^5, CO, CCl^3 n'exercent pas d'influence sensible sur la fixation de l'isocyanate de phényle par l'oxhydrile alcoolique voisin. D'autre part, à en juger par l'α-oxyisobutyrate d'éthyle, l'isocyanate de phényle paraît réagir aussi aisément sur l'oxhydrile des alcools tertiaires que sur celui des alcools primaires ou secondaires. J'ai eu l'occasion de m'en assurer encore en préparant la phényluréthane du triméthylcarbinol et celle de l'hydrate d'amylène. Toutes deux s'obtiennent à 110° environ, et avec des rendements presque théoriques. La première est en aiguilles soyeuses, fusibles à 134°-135° ; la seconde, en prismes microscopiques, fondant à 42°.

» Ces résultats étaient prêts à publier lorsque j'ai eu connaissance d'un travail récent de M. Morris W. Travers (²) qui, par l'action de l'isocyanate de phényle sur l'acide et l'éther lactiques, a obtenu la phényluréthane de l'acide lactique. Il a préparé cet acide par l'intermédiaire d'un anhydride interne que j'ai obtenu. Aussi, j'ai préparé toute une série de ces anhydrides, et je me propose de consacrer à ces composés une Note spéciale. »

(¹) TIGERSTEDT, *D. chem. G.*, t. XXV, p. 2929.

(²) W. TRAVERS, *The action of phenylisocyanate on certain hydroxyacids and their eters*. Londres, 1898.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle combinaison de l'acétylène avec un oxychlorure cuivreux répondant à la formule* $C^2H^2.Cu^2Cl^2.Cu^2O$. Note de M. **R. Chavastelon**.

« Lorsqu'on laisse tomber dans de l'eau distillée, privée d'air et à la température ordinaire, un cristal du composé $C^2H^2.Cu^2Cl^2$ (1), on le voit bientôt prendre une couleur violette : de l'acétylène se dégage lentement, et la liqueur toujours incolore renferme de l'acide chlorhydrique libre.

» Au bout de quelques heures, le cristal, peu ou pas déformé, se trouve constitué par un noyau non attaqué de $C^2H^2.Cu^2Cl^2$ que recouvre une croûte violette plus ou moins épaisse. La transformation n'est complète qu'après plusieurs jours de contact avec l'eau.

» En versant dans un excès d'eau, soit l'eau-mère des cristaux de $C^2H^2.Cu^2Cl^2$, soit une solution, saturée d'acétylène, de Cu^2Cl^2 dans l'acide chlorhydrique, la décomposition par l'eau de la combinaison cuivreuse d'acétylène est immédiate et l'on obtient un précipité violet, floconneux et abondant.

» Dans les deux cas, tout le cuivre reste fixé à l'état de combinaison cuivreuse, mais tout le chlore ne passe pas à l'état d'acide chlorhydrique.

» Pour étudier ce nouveau corps, trois procédés seraient, semble-t-il, applicables :

» I. Dans une éprouvette graduée et remplie de mercure, introduire un poids connu de cristaux de $C^2H^2.Cu^2Cl^2$, puis de l'eau privée d'air. Mesurer le C^2H^2 dégagé, en tenant compte de la solubilité dans l'eau ; doser l'acide chlorhydrique résultant de la réaction, lorsque celle-ci est terminée. De ces deux opérations, déduire la composition du résidu.

» Les résultats fournis par ce premier procédé sont inexacts : il y a incertitude sur le volume de l'acétylène dégagé et sur le poids de l'acide chlorhydrique libre, car la présence de l'acide chlorhydrique limite la décomposition.

» En effet, une partie de l'acide chlorhydrique formé, réagissant sur Cu^2O qui a pris naissance en même temps que lui, le fait repasser à l'état de Cu^2Cl^2; celui-ci, dissous dans une autre portion de l'acide chlorhydrique, absorbe de l'acétylène et tend à reformer le corps Cu^2Cl^2, C^2H^2. Dans ces circonstances, le volume de C^2H^2 recueilli dans l'éprouvette représente environ le $\frac{1}{10}$ du volume total contenu dans les cristaux.

---

(1) Voir *Comptes rendus*, 25 juin 1898.

» II. Recueillir le précipité formé par l'action de l'eau en excès sur une solution, saturée d'acétylène, de Cu^2Cl^2 dans l'acide chlorhydrique. Le laver, le sécher et y doser simultanément le cuivre, le chlore et l'acétylène.

» Mais les lavages et la dessiccation, dans une atmosphère d'acide carbonique, d'un précipité ténu et très volumineux, sont des opérations longues et difficiles pour être complètes. Aussi ai-je donné la préférence au troisième procédé.

» III. Introduire un poids quelconque de cristaux de $C^2H^2.Cu^2Cl^2$ avec un grand excès d'eau privée d'air et saturée d'acide carbonique, dans un ballon muni d'un tube abducteur plongeant dans du mercure, pour éviter les rentrées d'air.

» Suivre la marche progressive de la transformation, en prélevant de temps en temps des cristaux, parmi les plus gros, dont on examine la section à l'aide d'une forte loupe. Lorsque cette section est d'un violet uniforme, décanter l'eau, laver les cristaux à l'alcool absolu et à l'éther anhydre, les sécher sur du chlorure de calcium dans une atmosphère d'acide carbonique.

» La composition de ce nouveau corps a été obtenue en dosant (¹) : 1° l'acétylène en volume, en le dégageant par l'acide chlorhydrique concentré, dans un appareil d'abord rempli de CO^2; 2° le cuivre par électrolyse, dans une liqueur le contenant à l'état de sulfate; 3° le chlore par la chaux ou par l'ammoniaque qui, à l'ébullition, enlève tout le chlore (le chlorure d'ammonium est ensuite transformé par la potasse en chlorure de potassium). Il répond à la formule $C^2H^2.Cu^2Cl^2.Cu^2O$.

» Il contient, en effet :

	Cu pour 100.	Cl pour 100.	C^2H^2 pour 100 en vol.
Nombres théoriques........	69	19,4	6115 cc
» trouvés	68,7	18,8	5982

» Il prendrait naissance par la réaction

$$2(C^2H^2Cu^2Cl^2) + H^2O = C^2H^2.Cu^2Cl^2.Cu^2O + C^2H^2 + 2HCl. »$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'éthane-dipyrocatéchine.*
Note de M. **Ch. Moureu**, présentée par M. H. Moissan.

« Poursuivant l'étude des éthers-oxydes et acétals de la pyrocatéchine, j'ai été conduit à m'occuper successivement de l'action du bibromure et du tétrabromure d'acétylène sur la pyrocatéchine en présence des alcalis.

(¹) Procédés employés pour le corps $C^2H^2.Cu^2Cl^2$.

» Le bibromure d'acétylène $C^2H^2Br^2$ est violemment attaqué à chaud par la solution potassique, aqueuse ou alcoolique, de pyrocatéchine. Cette solution agit comme le ferait celle d'un alcali caustique ; il y a dégagement d'acétylène bromé C^2HBr, qui prend feu spontanément à l'air, et l'éthène-pyrocatéchine $C^6H^4O^2 = C^2H^2$, qui aurait normalement dû prendre naissance, ne se forme pas dans cette réaction.

» Le tétrabromure d'acétylène $C^2H^2Br^4$, au contraire, fournit un produit de condensation très bien défini avec la pyrocatéchine.

» On ajoute peu à peu le tétrabromure (1 mol.) à un mélange de pyrocatéchine (2 mol.), de potasse (4 mol.) et d'eau ($\frac{1}{4}$ environ du poids de potasse), agité sans cesse et maintenu à une température voisine de 60°. La réaction est très vive; il se dégage du gaz en abondance. On chauffe finalement à reflux au bain d'huile pendant quatre heures. La masse refroidie est alors additionnée d'un excès de lessive de potasse ou de soude, et soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Les divers composés phénoliques restent dans la solution alcaline, et une substance huileuse, neutre, s'entraîne lentement et va se condenser dans le réfrigérant sous la forme de masses blanches, complètement insolubles dans l'eau.

» Le produit cristallise dans l'alcool en feuillets minces, légers, fondant à 88°-89°.

» Sa composition centésimale concorde avec la formule $C^{14}H^{10}O^4$.

» Son poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie en solution benzénique, a été trouvé égal à 235 (théorie, 242).

» La formule $C^{14}H^{10}H^4$ n'est autre que celle de l'éthane-dipyrocatéchine $C^6H^4O^2 = C^2H^2 = C^6H^4O^2$, qui, dans la réaction du tétrabromure d'acétylène sur la pyrocatéchine dipotassée, a pris naissance conformément à l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.}_{\text{Pyrocatéchine dipotassée.}} + \underbrace{CHBr^2 - CHBr^2}_{\text{Tétrabromure d'acétylène.}}$$

$$= 4KBr + \underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle CH - CH\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle C^6H^4.}_{\text{Éthane-dipyrocatéchine (1).}}$$

(1) C'est arbitrairement que nous adoptons pour l'éthane-dipyrocatéchine cette formule de constitution plus naturelle et plus probable que cette autre également possible : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O-CH-O\\ \vert \\ O-CH-O\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$.

» Ce nouveau composé apparaît ainsi comme un produit de condensation normal et régulier du glyoxal et de la pyrocatéchine :

$$\underbrace{2C^6H^4\left\langle{OH \atop OH}\right.}_{\text{Pyrocatéchine.}} + \underbrace{CHO - CHO}_{\text{Glyoxal.}} = 2H^2O + \underbrace{C^6H^4\left\langle{O \atop O}\right\rangle CH - CH\left\langle{O \atop O}\right\rangle C^6H^4}_{\text{Éthane-dipyrocatéchine.}}.$$

» S'il en est ainsi, l'éthane-dipyrocatéchine, en tant que diacétal glyoxalique de la pyrocatéchine, doit pouvoir être dédoublée par les agents d'hydratation pyrocatéchine et glyoxal.

» En fait, lorsqu'on chauffe à reflux pendant vingt-quatre heures l'éthane-dipyrocatéchine avec de l'acide sulfurique dilué, on trouve bien, dans l'eau d'hydrolyse, de la pyrocatéchine, mais point de glyoxal.

» Par contre, la liqueur acide, en se refroidissant, abandonne des lamelles cristallines qui, après purification, se présentent sous la forme de feuillets blancs, nacrés, légers, fondant à 130°-131°. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, soluble dans les alcalis, l'alcool, l'éther, l'acétone, peu soluble dans le benzène. Ses solutions aqueuses réduisent lentement à froid, immédiatement à chaud, le nitrate d'argent ammoniacal; elles colorent en bleu intense le chlorure ferrique, et la coloration disparaît par l'addition de carbonate de soude.

» Suivant sa composition centésimale et son poids moléculaire, lequel a été déterminé par l'ébullioscopie en solution acétonique (trouvé, 160; calculé, 168), il répond à la formule $C^8H^8O^4$.

» D'après ces données, l'hydrolyse de l'éthane-dipyrocatéchine sera représentée par l'équation suivante :

$$C^6H^4\left\langle{O \atop O}\right\rangle CH - CH\left\langle{O \atop O}\right\rangle C^6H^4 + 2H^2O = C^6H^4\left\langle{OH \atop OH}\right. + C^8H^8O^4.$$

» Nous reviendrons, dans une prochaine Note, sur le mécanisme de cette réaction, et nous établirons la constitution chimique du composé $C^8H^8O^4$. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'élimination des chlorures chez les rachitiques* ([1]). Note de M. **Œchsner de Coninck.**

« Après avoir étudié l'élimination de la chaux, de la magnésie et du soufre, chez les rachitiques, et avoir montré que, chez 28 pour 100 des malades examinés, la perte en chaux devait être considérée comme la cause de leur rachitisme ([2]), j'ai étudié l'élimination des chlorures.

» Pour doser le chlore, aussi exactement que possible, j'ai dû détruire les pigments qui s'étaient précipités avec le chlorure d'argent; à cette fin, j'ai employé la méthode que j'ai fait connaître en 1896, et qui est publiée dans les *Comptes rendus de la Société de Biologie*. J'ai pesé un chlorure d'argent bien pur, et j'ai trouvé ainsi la série des nombres suivants :

	Quantités d'urine employées.	Proportion de chlorures par litre.
	cc	gr
I	25	12,14
II	50	11,76
III	25	11,40
IV	50	11,25
V	100	11,22

» L'élimination des chlorures, on le voit, est très considérable chez les enfants rachitiques; les urologistes admettent, en effet, chez l'homme fait, une proportion d'environ 12^{gr} de chlorures par litre.

» Si l'on considère l'importance du rôle des chlorures dans l'économie, on se rend compte de l'état d'affaiblissement dans lequel se trouvent les rachitiques. Tout concourt d'ailleurs à en faire des anémiques, d'abord la perte exagérée de chaux, puis celle du chlore; enfin, il faut mettre aussi en ligne de compte le ralentissement de la nutrition et des oxydations, marqué par le chiffre peu élevé des sulfates et des phénol-sulfates (*Société de Biologie*, séance du 5 mars 1898). »

([1]) Ces longues recherches ont été faites, dans mon service, à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

([2]) Cette conclusion a été donnée par M. le Dr Baumel et par moi, au Congrès de Moscou (août 1897) et à la Société de Biologie (4 décembre 1897).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption des liquides par les textiles.* Note de M. **Léo Vignon.**

« Les textiles doivent être considérés comme des corps solides pour lesquels le rapport de la surface au volume est représenté par un nombre très grand.

» En envisageant, en effet, comme des cylindres les filaments élémentaires de coton, de laine, de soie, on a, pour le rapport de la surface au volume,

$$\frac{\text{surface}}{\text{volume}} = \frac{2}{r} + \frac{2}{h},$$

h étant la longueur du filament considéré, r le rayon de base du cylindre.

» Les valeurs moyennes de r pour les différents textiles sont :

Coton	$r = 0^{mm},010$
Laine	$r = 0,017$
Soie	$r = 0,015$

» Pour des cylindres de hauteur $h = 1^m$, on aura

	Valeur du rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$.
Coton	$\frac{2}{0^{mm},010} + 2 = 200002$
Laine	$\frac{2}{0^{mm},017} + 2 = 117643$
Soie	$\frac{2}{0^{mm},015} + 2 = 133335$

tandis qu'un cylindre de soie, par exemple, de hauteur 1 et de diamètre 1, donnerait, pour la valeur du rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$,

$$\frac{2}{0,5} + \frac{2}{1} = 3.$$

» Il résulte de là que les textiles, à cause du très grand développement de leur surface par rapport à leur volume absolu, doivent se comporter comme des corps poreux. Ils manifestent, en effet, pour les gaz et pour les liquides un pouvoir absorbant comparable à celui des corps poreux.

» J'ai l'honneur de présenter à l'Académie quelques expériences relatives à l'absorption des liquides par les textiles.

» *Absorption de l'eau et de l'alcool.* — Des poids déterminés et différents de textiles ont été immergés à la température ordinaire dans divers liquides, jusqu'à complète imbibition; puis, ces textiles ont été retirés, égouttés par la simple action de la pesanteur, sans être soumis à aucune pression, et pesés de nouveau. J'ai obtenu les résultats suivants :

		Poids primitifs.	Augmentation de poids après absorption.	Absorption pour 100 de textile.
		gr	gr	
Eau	Coton	1,000	4,95	495
	»	0,483	2,38	492
	»	3,240	15,93	491
	Laine	1,000	5,61	561
	»	0,500	2,80	558
	»	3,190	17,96	563
	Soie décreusée	1,000	5,71	571
	»	0,555	3,18	572
	»	2,950	16,90	572
Alcool à 93°	Coton	3,0	15,33	511
	»	1,0	5,12	512
	»	0,5	2,58	516
	Laine	3,0	20,05	668
	»	1,0	6,68	668
	»	0,5	3,36	672
	Soie	3,0	20,21	673
	»	1,0	6,72	672
	»	0,5	3,38	676

» Les quantités absorbées sont constantes pour chaque textile, quel que soit son poids, à 1 pour 100 près environ.

» La soie a le pouvoir absorbant le plus fort, celui de la laine est à peine inférieur à celui de la soie, le coton a un pouvoir absorbant notablement moins fort. L'alcool à 93° est absorbé en quantité plus grande que l'eau.

» Il résulte de ces déterminations : 1° que les textiles absorbent les liquides en quantités considérables et proportionnelles à leur poids; 2° qu'il existe, pour chaque textile et chaque liquide, de véritables coefficients d'absorption.

Rapport entre la densité des liquides et leur absorption.

	Absorption pour 100 de textile.		
	Soie décreusée.	Laine.	Coton.
Eau	574	559	497
Alcool à 93°	683	675	514
Benzine	592	571	506
Eau + 10 pour 100 HCl à 22° Bé	575	592	482
Eau + 10 pour 100 AzH^3 à 20° Bé	586	588	509
Solutions de NaCl : Densité 1,066	613	597	522
» » 1,130	648	630	551
» » 1,200	680	660	580

» La soie absorbe plus que la laine; l'absorption du coton est la plus faible.

» Les absorptions ne sont pas proportionnelles aux densités, pour des liquides différents. Mais, pour les solutions aqueuses de chlorure de sodium, les poids de liquides absorbés sont sensiblement proportionnels aux densités. On a, en effet :

	Soie décreusée.		Laine.		Coton.	
	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
Eau	—	574	—	559	—	497
Solutions NaCl : D = 1,066	611	613	595	597	529	522
» D = 1,130	648	648	630	630	561	551
» D = 1,200	688	680	670	660	596	580

Absorption par la soie décreusée de divers liquides.

Aniline	781-793 pour 100	Huile d'olive	1195 pour 100
Nitrobenzine	810-821 »	Glycérine	1611 »

Pouvoir absorbant des éponges pour l'eau.

Éponge fine	3225-3249 pour 100
» grossière	615- 638 »

» *Résumé.* — Les textiles ont, pour chaque liquide, des pouvoirs absorbants spécifiques. La soie possède le pouvoir absorbant le plus considérable; la laine vient ensuite, avec un pouvoir absorbant presque égal ; le coton manifeste un pouvoir absorbant moins fort. Physiquement, les textiles doivent être considérés comme des corps poreux; leur pouvoir absorbant pour l'eau est à peu près égal à celui d'une éponge grossière.

» En rapprochant ces résultats de ceux que j'ai obtenus dans l'étude des fonctions chimiques des textiles, on est amené à considérer les textiles comme des corps poreux, doués de fonctions chimiques déterminées. Cette définition est utile pour l'étude des phénomènes de teinture et d'impression. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *L'hématozoaire du goitre.* Note de M. le Dr E. Grasset, présentée par M. Brouardel.

« Le Puy-de-Dôme est depuis longtemps classé parmi les départements qui comptent le plus de goitreux ; au milieu de communes indemnes, on rencontre d'autres communes où le goitre constitue une véritable endémie, où chaque année de nombreux conscrits sont réformés pour ce motif, où enfin les étrangers nouvellement arrivés sont fréquemment atteints. Depuis

plus de dix ans que nous exerçons la médecine dans ce foyer de goitre, et plus spécialement dans la zone qui comprend les communes de Mozat, Marsat, Riom, Volvic et Saint-Genest-l'Enfant, nous avons apporté un soin spécial à l'examen des goitreux. L'étude des cas récents offre surtout un grand intérêt. Nous avons vu le goitre se manifester à la suite des règles, de l'accouchement, d'une émotion violente, d'un refroidissement; des faits semblables ont été signalés depuis longtemps; mais nous avons vu maintes fois (ceci est moins connu) l'apparition du goitre suivre de quelques jours une fièvre légère, une courbature, un embarras gastrique.

» Nous avons conclu de ces divers faits que le goitre n'est pas une maladie locale, mais bien une maladie générale avec un symptôme dominant, la *grosse thyroïde*. De même que la *grosse rate* est considérée comme une des caractéristiques du paludisme, de même nous pensons que la *grosse thyroïde* est le symptôme capital de l'affection générale appelée jusqu'ici *goitre*. Le parallèle entre le goitre et le paludisme est, d'ailleurs, assez curieux : chacune de ces affections a une répartition géographique spéciale; chacune d'elles intéresse une glande à sécrétion interne (thyroïde, rate); enfin leur degré extrême est une cachexie, dans un cas le crétinisme, dans l'autre la cachexie paludéenne.

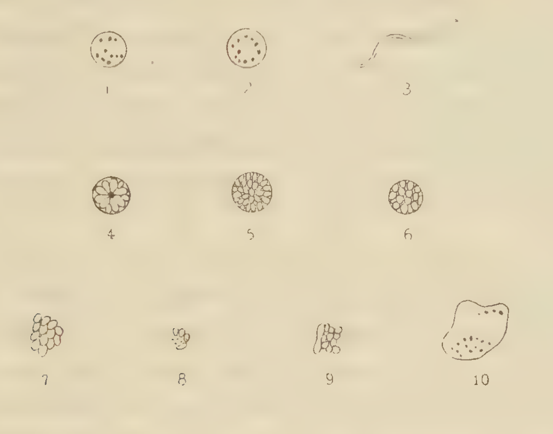
» Après avoir admis en principe la nature infectieuse du goitre, nos recherches ont porté sur l'agent initial de cette maladie. En 1897, nous avons commencé à examiner le sang des goitreux; dans les cas de goitre ancien, nous n'avons trouvé aucun élément anormal; mais chez huit personnes, six femmes et deux hommes, qui déclaraient que leur goitre datait de dix à quinze jours seulement, nous avons trouvé des éléments parasitaires, que nous reproduisons dans la Planche ci-jointe.

» Ce sont des corps sphériques plus gros que des hématies, sans noyaux et contenant des grains de pigment rouge (1 et 2); un flagellum libre, agité, autour duquel les hématies sont animées de mouvements rapides et désordonnés; sa longueur est d'environ quatre fois le diamètre d'une hématie (3); des corps segmentés, agglomérés ou dissociés, entre lesquels on remarque quelquefois des grains de pigment rouge (4, 5, 6, 7, 8, 9); enfin un corps à contours irréguliers, sans noyaux, renfermant des grains de pigment rouge irrégulièrement groupés (10).

» Dans tous les cas, nous avons examiné le sang frais, recueilli, avec les précautions usuelles, par piqûre de la pulpe d'un doigt.

» Ces divers éléments rappellent les hématozoaires du paludisme de M. Laveran; ils en diffèrent surtout par la coloration rouge brique des

grains de pigment et aussi par l'absence de corps en croissant. Nous ajouterons d'ailleurs qu'aucun de nos goitreux n'était paludéen; aucun d'eux n'a présenté, depuis l'examen, d'accident attribuable au paludisme. On peut aussi rapprocher les éléments parasitaires que nous décrivons des



HEMATOZOAIRE DU GOITRE

1, 2. Corps sphériques sans noyaux, contenant des grains de pigment rouge.
3. Flagellum libre.
4, 5, 6. Corps segmentés agglomérés.
7, 8. Mêmes éléments dissociés.
9. Mêmes éléments accolés à une hématie.
10. Corps à contours irréguliers, sans noyaux, renfermant des grains de pigment rouge irrégulièrement groupés.

hématozoaires que M. Danilewsky et d'autres auteurs ont trouvés dans le sang d'oiseaux, de tortues et d'autres animaux offrant les apparences extérieures de la santé.

» Tels sont les résultats que nous a fournis l'examen du sang dans huit cas de goitre récent. L'existence d'un hématozoaire du goitre, voisin de celui du paludisme, vient confirmer l'hypothèse des observateurs qui soupçonnaient la nature infectieuse de cette affection. »

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Sur les fonctions du pancréas chez les Squales.* Note de M. **Émile Yung**, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« Le suc pancréatique des Squales agit-il sur les albuminoïdes? Au cours de recherches faites au laboratoire de Zoologie expérimentale de Roscoff,

sur la digestion chez les Squales, j'ai vainement tenté de recueillir au moyen d'une fistule le suc pancréatique pur sur l'animal vivant ; l'étroitesse et la fragilité du canal de la glande s'y opposent. En revanche, l'abondance des individus d'une même espèce (principalement *Scyllium catulus* et *Lamna cornubica*) m'a permis de préparer, par trituration dans l'eau et la glycérine, des quantités relativement considérables d'extrait du pancréas lui-même, pris à l'état frais sur des Poissons en pleine digestion, et de constater que tantôt la fibrine y demeure intacte, tantôt au contraire elle s'y dissout plus ou moins rapidement. Dans ce dernier cas, elle est transformée d'abord en protéoses, puis en peptone, comme cela se passe chez les animaux supérieurs.

» Le pancréas des Squales qui, en tout temps, produit des ferments dissolvant l'amidon et émulsionnant les graisses, engendre donc aussi un enzyme digérant la fibrine; seulement cet enzyme, analogue en cela au zymogène de Heidenhain, ne paraît devenir actif que sous certaines influences intermittentes et encore mal déterminées. Telle est la raison qui explique les résultats contradictoires obtenus par Krukenberg, qui affirme la présence de la trypsine dans le pancréas des Squales, et par Ch. Richet qui la met en doute, n'ayant pu constater aucune action de cette glande sur les matières azotées.

» Parmi les agents qui confèrent, à l'extrait pancréatique, la faculté de digérer les albuminoïdes, j'ai trouvé que le plus efficace est contenu dans le tissu de la rate. Il suffit en effet de broyer avec le pancréas un petit morceau de la rate (laquelle chez les Squales confine au pancréas) pour obtenir un suc dissolvant l'albumine et la fibrine en milieu alcalin. J'ignore quel est le mécanisme de cette influence de la rate sur le pancréas; il est possible que la rate produise une substance nécessaire à la genèse de la trypsine; mes recherches n'ont pas été poussées dans cette direction. Mais aujourd'hui que la théorie de Schiff et Herzen, sur le rôle de la rate dans la digestion pancréatique chez le chien et chez l'homme, est de nouveau discutée par les physiologistes, il me paraît intéressant de signaler l'existence chez les Poissons d'un état de choses semblable à celui découvert, par ces savants, chez les Mammifères. »

ZOOLOGIE. — *Sur le développement et la structure de la larve de quelques Bryozoaires chéilostomes* (¹). Note de M. **Louis Calvet**, présentée par M. Milne-Edwards.

« L'histoire de l'embryologie des Bryozoaires présente encore quelques lacunes. Les différents auteurs ne sont pas toujours d'accord sur l'origine et la structure des organes larvaires; le système neuro-musculaire, décrit par Prouho chez le *Cyphonautes compressus*, a passé inaperçu dans toutes les autres larves de Chéilostomes où, cependant, son existence me paraît être constante.

» Mes observations se rapportent aux espèces suivantes : *Bugula aricularia* L., *B. flabellata* Th., *B. neritina* L., *B. turbinata* Ald., *Scrupocellaria reptans* L., *S. scruposa* L., *Caberea Boryi* Aud., *Flustra securifrons* Pall., *Cellaria salicornioïdes* Laux., *C. fistulosa* L., *Chorizopora Brongniartii* Aud., *Microporella Malusii* Aud., *M. ciliata* Pall., *Lepratia Pallasiana* Moll., *L. pertusa* Esper.

» Les processus embryogéniques montrent un très grand caractère d'uniformité à travers ces quelques espèces, toutes vivipares. Les différences sont d'ordre tout à fait secondaire et ne se présentent que dans les dernières phases embryonnaires, alors que la larve acquiert sa morphologie définitive.

» La segmentation, totale et égale jusqu'au stade de trente-deux blastomères, aboutit à la formation d'une *blastula*, à blastocèle toujours réduit, suivant le mode bien connu depuis les remarquables travaux de Barrois. La blastule se transforme en une *gastrula épibolique* (divers auteurs, *sterrogastrula* de Laug.), par pénétration dans la cavité de segmentation de quatre initiales endodermiques; celles-ci ne tardent pas à se segmenter et forment un massif cellulaire, dépourvu de cavité entérique, dans lequel aucune différenciation morphologique n'indique la présence d'initiales mésodermiques. Surviennent alors les modifications ayant pour résultat la formation de la *couronne* (²). Des deux rangées cellulaires ectodermiques qui constituent l'épaississement annulaire séparant le pôle oral du pôle aboral de l'embryon, c'est la rangée inférieure ou orale qui forme la couronne.

(¹) Travail fait à la Station zoologique de Cette.

(²) Afin d'éviter toute confusion, j'emploierai autant que possible la terminologie adoptée par Barrois [*Mém. sur la métam. de quelques Bryozoaires* (*Ann. Sc. nat.*, 1886)].

» Pendant que s'opèrent ces dernières transformations, l'ectoderme, qui a multiplié ses éléments, forme dans la région aborale un épaississement, l'ébauche de la *calotte*. Les cellules centrales de ce massif lenticulaire se renflent et émettent des prolongements internes; elles se colorent mal et possèdent tous les caractères des cellules nerveuses. Le *sillon palléal* se creuse autour de cet épaississement, individualisant ainsi la calotte, dont la structure montre une partie centrale, à cellules renflées et pourvues de prolongements internes, l'*organe central du système nerveux larvaire,* entourée d'un manchon cellulaire formé de plusieurs assises d'éléments fusiformes, se disposant en séries radiaires autour de l'organe central.

» En même temps, une invagination de l'ectoderme oral, successive à un aplatissement de la face orale, a produit le *sac interne,* dont l'orifice s'est oblitéré par le rapprochement des lèvres, sans cependant disparaître. Deux dépressions, séparées par un faible intervalle et situées sur un même méridien, s'effectuent à la périphérie de l'ectoderme oral, accompagnées d'une différenciation des cellules ectodermiques en glandes unicellulaires. Telle est l'origine double de l'*organe glandulaire* qui, conformément à l'opinion de Vigelius pour *Bugula calathus,* et contrairement à l'opinion de Barrois et de Repiachoff, n'est pas une production de la masse vitelline interne, mais bien une simple modification des cellules ectodermiques. Toutefois, Vigelius signale un organe glandulaire simple; or, il y a, dans toutes nos espèces, deux systèmes glandulaires distincts : l'un, inférieur, prenant ultérieurement une forme trilobée, aboutit à la dépression inférieure qui devient la *fente ciliée;* l'autre, supérieur, reste simple et déverse sa sécrétion daus la dépression supérieure, homologue de la *fossette antérieure* de la larve de *Flustrella hispida* (Prouho).

» Les phénomènes précédents vont s'accentuant désormais de manière à donner à l'embryon la structure larvaire définitive.

» Les cellules de la couronne, recouvertes d'une fine cuticule portant des cils vibratiles, se multiplient par des divisions méridiennes, s'accroissent inégalement en hauteur, donnant ainsi les différentes formes sous lesquelles se présentent les larves libres.

» La calotte se revêt elle-même d'une mince cuticule sur laquelle se trouvent implantés des cils raides, non vibratiles, à peu près également répartis sur toute sa surface, mais beaucoup plus grêles au centre qu'à la périphérie. Les prolongements internes des cellules de l'organe nerveux central s'étendent de proche en proche et forment deux faisceaux fibrillaires nerveux atteignant l'ectoderme au niveau inférieur de la région glandulaire. Là, les fibres constituent un plexus sous-ectodermique et fournissent ensuite trois nouveaux faisceaux : deux d'entre eux gagnent les faces latérales et aboutissent aux taches pigmentaires; le troisième se rend au sac interne. Quelques fibres musculaires, non striées, et quelques rares cellules nerveuses à prolongements se montrent en compagnie des fibrilles nerveuses. Ce système cellulo-fibrillaire mérite donc bien le nom de *système neuro-musculaire* sous lequel je l'ai désigné au début de cette Note.

» Le sac interne, formé par un épithélium palissadique, à éléments très allongés, présente des formes différentes suivant l'espèce considérée. Ainsi que l'a déjà fait remarquer Barrois, ces variations sont dues au mode d'invagination de la paroi profonde du sac à l'intérieur de la cavité de ce dernier.

» La cavité générale, exception faite pour les organes déjà signalés, est à peu près entièrement occupée par les cellules endodermiques, qui, encore chargées de leurs granulations vitellines, ont conservé leurs caractères embryonnaires primitifs. Toutefois, il existe une formation tardive, méconnue des auteurs, et désignée par Prouho sous le nom d'*épaississement mésodermique* dans la larve d'un Cténostome (*Flustrella hispida*). Cet épaississement, constant dans toutes nos larves, apparaît par différenciation progressive des éléments endodermiques situés immédiatement au-dessous de la calotte; il forme un disque cellulaire, sous-jacent à la calotte, livrant passage dans son centre aux faisceaux fibrillaires neuro-musculaires, et dont les éléments les plus voisins de la calotte émettent des prolongements se fusionnant à ceux des cellules profondes de cette dernière. Au moment de l'éclosion de la larve, quelques cellules amœboïdes, dépourvues de granulations vitellines, sont, avec l'épaississement mésodermique, les premiers représentants du mésoderme.

» La larve, ayant atteint son développement complet, gagne le milieu extérieur où s'écoule son existence libre, généralement de courte durée. Quelques-unes des larves étudiées n'ont pas encore été décrites; leurs caractères spécifiques trouveront leur place dans un travail plus étendu.

» Telles sont, très sommairement décrites, les observations qu'il m'a été permis de faire sur le développement et la structure de la larve de quelques Bryozoaires du groupe des Chéilostomes. On peut en déduire les conclusions suivantes :

» 1° L'endoderme conserve ses caractères embryonnaires primitifs, ses caractères de protendoderme, pendant toute la durée du développement larvaire;

» 2° Le mésoderme, contrairement à l'observation de Barrois (*Lepralia unicornis*), fait son apparition très tardivement; il ne se différencie que peu de temps avant l'éclosion de la larve;

» 3° La présence, dans les larves vivipares, d'un système neuro-musculaire, en tout comparable à celui du *Cyphonautes compressus* et des larves de Cténostomes (*Flustrellidæ Alcyonididæ*), resserre les homologies existant entre les larves ovipares et vivipares; le tube digestif, seul, fait défaut chez les larves vivipares, où sa disparition doit être considérée comme une conséquence de la viviparité, ainsi que l'a déjà indiqué Prouho;

» 4° Enfin l'existence d'un épaississement mésodermique complète les homologies que présentent entre elles les larves de Chéilostomes et celles de Cténostomes (*Flustrellidæ*).

» Dans une prochaine Note, je m'occuperai du rôle des différents organes larvaires dans la métamorphose et j'essayerai d'apporter quelque lumière sur la question si controversée de l'origine du polypide. »

La séance est levée à 4 heures et demie.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 4 juillet 1898.

Annales de Chimie et de Physique, par MM. Berthelot, Friedel, Mascart, Moissan. Septième série. Tome IV. Juillet 1898. Paris. Masson et Cie, 1898; 1 fasc. in-8°.

Les Actualités chimiques. Revue des progrès de la Chimie pure et appliquée, publiée sous la direction de M. Charles Friedel, de l'Institut. Rédacteur: M. George.-F. Jaubert, Docteur ès Sciences. Paris, G. Carré et C. Naud; 1 fasc. in-8°.

Bulletin mensuel du Bureau central météorologique de France, publié par E. Mascart, Directeur du Bureau central météorologique. N° 4. Avril 1898. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1898; 1 fasc. in-4°.

L'heure décimale et la division de la circonférence, par Henri de Sarrauton. Note de M. Adolphe Carnot, Inspecteur général des Mines, Membre de l'Institut. Paris, B. Bernard et Cie, 1897; 1 vol. in-8°.

Les troupes coloniales, hygiène du soldat sous les tropiques, par F. Burot et M. A. Legrand. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1898; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Brouardel.)

Le canal d'irrigation du Rhône et les eaux de Nîmes, de Paris et de Londres, par Aristide Dumont, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, etc. Paris, Vve Ch. Dunod, 1898; 1 vol. in-4° avec atlas. (Présenté par M. Faye.)

Coups de plume variés d'un enfant de la Balagne, par Romulus Carli. Première Partie. Bastia, 1896; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Bulletin de la Société astronomique de France et Revue mensuelle d'Astronomie, de Météorologie et de Physique du Globe. Juillet 1898. Paris, impr. Ch. Bivort; 1 fasc. in-8°.

Annales de l'observatoire physique central, publiées par M. Rykatchew, Membre de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, etc. Année 1896. 1re et 2e Partie. Saint-Pétersbourg, 1897; 2 vol. in-4°.